

KELY VIVIANE DE SOUZA

DEGRADAÇÃO DE CORANTES E REMEDIAÇÃO DE RESÍDUOS TÊXTEIS POR PROCESSOS FENTON

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química Analítica, Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora

CURITIBA

2004

TERMO DE APROVAÇÃO

**DEGRADAÇÃO DE CORANTES E REMEDIAÇÃO DE RESÍDUOS TÊXTEIS
POR PROCESSOS FENTON**

por

KELY VIVIANE DE SOUZA

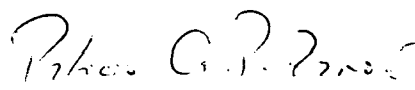
Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de

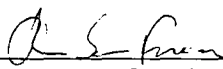
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

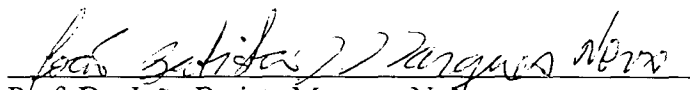
Orientador:



Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora
Deptº de Química – UFPR



Prof. Dr. Renato Sanches Freire
Instituto de Química - USP



Prof. Dr. João Batista Marques Novo
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 21 de maio de 2004.

***Dedico este trabalho aos meus
queridos pais, Adolfo e Iolette,
pelo carinho, dedicação,
apoio e incentivo***

Agradecimentos

O êxito deste trabalho não seria possível sem a participação de algumas pessoas, as quais eu gostaria de agradecer:

Ao meu orientador e amigo Professor Patricio, pela confiança e oportunidade de trabalhar no laboratório desde a iniciação científica, o que contribuiu muito para minha formação, pela grande amizade e paciência durante todos estes anos de trabalho.

Aos professores Liliana Micaroni (UFPR), João Batista Marques Novo (UFPR) e Renato Sanches Freire (USP) por participarem da banca de qualificação e defesa.

À professora Maria Aparecida, Ângelo e Rony pelo fornecimento da resina utilizada no trabalho.

Aos meus colegas do grupo Tecnotrater: Jailson, Josmaria, Elaine, Sérgio Toshio, Carla, Cláudio, Daniella, Elias, Livia, Gilcélia, Adriane e Priscila.

Aos colegas do LabQAM: Vanessa, Alessandra, Ellen, Fernando, Elisabeth, Eryza, Marcela, Giselle, Willian, Aline, Mariane e Danielle pelo agradável convívio e carinho.

Aos professores Aldo e Marco pelo apoio.

Aos meus grandes amigos Mariane, Danielle, Edison, Soraia, Fábio, Marco, Juliana, Tico e Rafael pelo companheirismo e pelos ótimos momentos que compartilhamos juntos, momentos estes que deixarão muitas saudades.

Ao Edison, um agradecimento especial por ter estado ao meu lado nos momentos em que eu mais precisei, onde seu apoio, incentivo e ajuda foram de extrema importância para a finalização deste trabalho.

Aos amigos da graduação e da pós-graduação.

A todos os professores e funcionários da UFPR, em especial aos do Departamento de Química.

Ao Rodrigo, pelo incentivo, seu fundamental apoio, compreensão e carinho durante muitos anos.

Aos meus pais por terem me ensinado a ser confiante e a lutar pelo que sonhamos. Aos meus irmãos, cunhados, sobrinhos, tia e primos.

Agradeço a Deus acima de tudo, por estar sempre ao meu lado e por ter me dado o privilégio desta vitória.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	IV
LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. POLUIÇÃO AMBIENTAL.....	2
2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL.....	3
2.1.1. Problemas ambientais relacionados com a indústria têxtil	4
2.1.2. Corantes	7
2.1.2.1. Classificação dos corantes.....	13
2.1.2.2. Toxicidade dos corantes.....	16
2.1.3. Processos convencionais de tratamento para efluentes têxteis.....	17
2.1.3.1. Processos físico- químicos.....	17
2.1.3.2. Processos biológicos.....	18
2.1.3.2.1. Sistema de lodo ativado.....	18
2.1.3.2.2. Lagoas aeróbias.....	19
2.1.3. Novas tendências de tratamento.....	20
2.1.4.1. Fotocatálise heterogênea.....	21
2.1.4.2. Sistema UV/H ₂ O ₂	22
2.1.4.3. Sistemas Fenton.....	22
2.1.4.3.1. Sistemas Fenton com ferro imobilizado.....	24
3. OBJETIVOS	26

3.1. Objetivos gerais.....	26
3.2. Objetivos específicos.....	26
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
4.1. Reagentes.....	27
4.2. Método de funcionalização da resina sintetizada (LABPOL/UFPR)	28
4.3. Método de ativação da resina comercial.....	29
4.4. Imobilização de Fe^{+3}	29
4.5. Teste de adsorção do corante na resina comercial e sintetizada.....	29
4.6. Tratamento fotoquímico.....	30
4.7. Controle analítico.....	30
4.7.1. Espectroscopia UV-Vis.....	30
4.7.2. Demanda química de oxigênio (DQO).....	31
4.7.3. Peróxido de hidrogênio residual.....	31
4.7.4. Determinação de Fe^{+3}	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1. Sistema Fenton convencional.....	34
5.1.1. Otimização do sistema.....	34
5.1.2. Estudo da degradação do corante modelo em função do tempo de reação	39
5.2. Sistema foto-Fenton convencional.....	42
5.3. Sistemas Fenton e foto-Fenton processados na presença de ferro imobilizado	48
5.3.1. Estudos preliminares.....	48

5.3.2. Imobilização de ferro em resinas de troca iônica	50
5.3.3. Otimização do sistema	50
5.3.4. Estudo de degradação do corante modelo.....	52
5.3.4.1. Estudos utilizando resina comercial	52
5.3.4.2. Estudos utilizando resina sintetizada (LABPOL)- UFPR.....	55
5.3.5. Estudos de degradação utilizando mistura de corantes.....	60
5.3.5.1. Processo foto Fenton utilizando resina comercial.....	60
5.3.5.2. Processo foto Fenton utilizando resina sintetizada	62
5.3.6. Estudos de degradação utilizando efluente têxtil.....	64
5.3.7. Avaliação de custo.....	69
 6. CONCLUSÕES	 71
 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
C_f	Concentração final
C_i	Concentração inicial
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DL	Dose Letal
DQO	Demanda Química de Oxigênio
e^-	elétron fotogerado
E^0	potencial de redução
g	grama
h^+	lacuna fotogerada
$h\nu$	quantum de energia
Kg	kilograma
Kw	kilowatt
L	litro
LABPOL	Laboratório de Polímeros Sintéticos
m^3	metro cúbico
mg	miligrama
min.	minuto
nm	nanometro
$\cdot OH$	Radical hidroxila

P	Potência
pH	Potencial hidrogeniônico
POA's	Processos Oxidativos Avançados
ppm	Partes por milhão
t	tempo
US	ultra-som
UV	ultravioleta
µm	micrometro
V	volume
Vis	visível
W	watt

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRINCIPAIS GRUPOS PRESENTES EM FIBRAS TÊXTEIS NATURAIS E SINTÉTICAS.....	11
FIGURA 2. MECANISMO DE INTERAÇÃO IÔNICA ENTRE O CORANTE E A FIBRA.....	12
FIGURA 3. INTERAÇÃO INTERMOLECULAR ENTRE CORANTE E FIBRA TÊXTIL	12
FIGURA 4. CARACTERÍSTICAS DE ALGUMAS UNIDADES ESTRUTURAIS DOS CORANTES.....	13
FIGURA 5. ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUNS CORANTES.....	14
FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO DE UM CICLO CATALÍTICO FENTON-FOTOFENTON, UTILIZANDO-SE FERRO (III) IMOBILIZADO.....	23
FIGURA 7. ESTRUTURA QUÍMICA DOS CORANTES REATIVOS: AZUL 19 (a); PRETO 5 (b); LARANJA 16 (c) E AMARELO 3G-P (d).....	27
FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOQUÍMICO CONVENCIONAL DE 300 mL DE CAPACIDADE.....	31

FIGURA 9. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2² COM PONTO CENTRAL PARA A DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H₂O₂ E DE Fe²⁺	
.....	36

FIGURA 10. DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES HIDROLÍTICAS DE SAIS DE Fe(III) EM SOLUÇÃO AQUOSA EM FUNÇÃO DO pH	
.....	39

FIGURA 11. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FENTON CONVENCIONAL	
.....	40

FIGURA 12. ESPECTRO UV-VIS DA SOLUÇÃO AQUOSA DE Fe³⁺	
.....	41

FIGURA 13. ACOMPANHAMENTO DA DESCOLORAÇÃO; REDUÇÃO DA ÁREA DO ESPECTRO; PERÓXIDO RESIDUAL E DQO DO PROCESSO DE GRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FENTON CONVENCIONAL	
.....	42

FIGURA 14. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON A) RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E B) RADIAÇÃO VISÍVEL	
.....	44

FIGURA 15. ACOMPANHAMENTO DA DESCOLORAÇÃO; REDUÇÃO DA ÁREA DO ESPECTRO; PERÓXIDO RESIDUAL E DQO DO PROCESSO DE	
---	--

DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON **A)** RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E **B)** RADIAÇÃO VISÍVEL.....46

FIGURA 16. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON **A)** COM OXIGÊNIO E **B)** SEM OXIGÊNIO.....47

FIGURA 17. ESTUDO COMPARATIVO DO SISTEMA FOTO-FENTON/VIS COM E SEM OXIGÊNIO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON.....48

FIGURA 18. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO PENEIRA MOLECULAR.....49

FIGURA 19. RESINA COMERCIAL (A) ANTES E (B) DEPOIS DA IMOBILIZAÇÃO DE Fe^{+3} 50

FIGURA 20. ACOMPANHAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA CATIÔNICA COMERCIAL52

FIGURA 21. COMPARAÇÃO DOS SISTEMAS FENTON; FOTO-FENTON; H_2O_2 /VIS E ADSORÇÃO DO CORANTE À RESINA CATIÔNICA COMERCIAL.....53

FIGURA 22. ACOMPANHAMENTO DA DESCOLORAÇÃO; PERÓXIDO RESIDUAL E DQO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA CATIÔNICA COMERCIAL54

FIGURA 23. TESTE DE CAPACIDADE DE REUTILIZAÇÃO DA RESINA COMERCIAL.....55

FIGURA 24. ACOMPANHAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA DE POLIESTIRENO SULFONADO LINEAR PREPARADA NO LABPOL-UFPR56

FIGURA 25. COMPARAÇÃO DOS SISTEMAS FENTON; FOTO-FENTON; H_2O_2 /VIS E ADSORÇÃO DO CORANTE À RESINA CATIÔNICA COMERCIAL.....57

FIGURA 26. ACOMPANHAMENTO DA DESCOLORAÇÃO; PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL E DQO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO

VISÍVEL	UTILIZANDO	RESINA	SINTETIZADA	
				58

FIGURA 27. TESTE DE CAPACIDADE DE REUTILIZAÇÃO DA RESINA SINTETIZADA	59
---	----

FIGURA 28. ACOMPANHAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DA MISTURA DE CORANTES PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA COMERCIAL	61
---	----

FIGURA 29. ACOMPANHAMENTO DA REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL E DQO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA COMERCIAL	62
--	----

FIGURA 30. ACOMPANHAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DA MISTURA DE CORANTES PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA SINTETIZADA	63
---	----

FIGURA 31. ACOMPANHAMENTO DA REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL E DQO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA SINTETIZADA	64
--	----

FIGURA 32. (A) EFLUENTE BRUTO, (B) EFLUENTE APÓS PASSAR PELO PROCESSO FÍSICO-QUÍMICO, (C) LODO GERADO APÓS TRATAMENTO FÍSICO QUÍMICO.....66

FIGURA 33. ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO EFLUENTE BRUTO PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL E RESINA SINTETIZADA.....67

FIGURA 34. ACOMPANHAMENTO DA DESCOLORAÇÃO E DQO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA SINTETIZADA.....68

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- CARGA TÍPICA DAS ÁGUAS RESIDUAIS DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS	6
TABELA 2- SISTEMAS TÍPICOS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	21
TABELA 3. PLANEJAMENTO 2² (COM PONTO CENTRAL) PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FENTON. CORANTE AZUL QR-19, 100 mgL⁻¹, pH:3, VOLUME: 250 mL, TEMPO DE REAÇÃO: 5 min., O₂: 45 mL min⁻¹	35
TABELA 4. PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ PARA A OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FOTO- FENTON (VIS).....	51
TABELA 5. DESPEJOS GERADOS NO PROCESSO PRODUTIVO.....	65

RESUMO

Dentro do contexto industrial brasileiro as atividades têxteis estão em destaque, uma vez que encontram-se entre os 24 setores mais importantes da atividade industrial. Embora a sua importância econômica seja indiscutível, algumas peculiaridades processuais fazem com que o seu potencial poluente seja bastante significativo, principalmente em razão do elevado consumo de água e do baixo aproveitamento dos insumos. Em geral, estima-se que aproximadamente 90% das espécies químicas utilizadas no beneficiamento de fibras, incluindo os corantes, são eliminadas nos efluentes após cumprirem a sua função. Estes dois fatores levam à geração de grandes volumes de efluentes, os quais se caracterizam por apresentar elevada carga orgânica e forte coloração.

Normalmente, a utilização de rotinas de tratamentos inadequadas, faz com que grande parte dos corantes presente nos efluentes seja descartada no meio ambiente. Dentro deste contexto, especial atenção deve ser dado aos corantes reativos do tipo azo, substratos que decompõem naturalmente levando à geração de espécies com potencial carcinogênico e mutagênico. Devido a esta problemática, novas metodologias de remediação devem ser desenvolvidas.

Neste trabalho realizam-se estudos para avaliar o potencial dos processos Fenton e foto-Fenton na degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis, utilizando ferro imobilizado em resinas de troca iônica. O processo mostra-se eficiente na degradação de corantes isolados, o que permite eficiente descoloração e mineralização. Para efluentes têxteis, entretanto, a descoloração requer tempos de

tratamento substancialmente maiores, enquanto que a mineralização se mostra pouco significativa. Em função dos resultados obtidos, é possível concluir que o processo é eficiente para a descoloração de efluentes, mas não para sua mineralização, podendo assim ser combinado a um processo biológico para viabilizar a completa remediação do resíduo.

Palavras chave: corantes reativos, efluente têxtil, remediação, processos Fenton.

ABSTRACT

In the Brazilian industrial context the textile activities occupy a prominent place, appearing between the 24 more important sectors of the industrial activity. Although its unquestionable economic importance, some procedural peculiarities confer a significant pollution potential, mainly on account of high water consumption and low exhaustion of chemicals. Generally, it is regarded that approximately 90% of the chemical species used in the textile process, including dyes, are eliminated in the effluent after complete its function. These two factors lead to the generation of great volumes of effluent, which high organic load and strong coloration.

Normally, the use of inadequate treatment routines makes that a great part of the dyes present in the effluent have been discarded in the environment. In this context, special attention must be given to the azo type reactive dyes, substrates that decompose naturally leading to species with carcinogenic and mutagenic potential. In view of this problematic situation, new remediation methodologies must be developed.

In this work, studies to evaluate the potential of the Fenton and photo-Fenton processes in the degradation of reactive dyes and remediation of textile effluent were carried out, using iron immobilized in ionic exchange resins. The process shows high efficiency for degradation of isolated dyes, fact that permit efficient discoloration and mineralization. However, for textile effluent the discoloration requires treatment times substantially higher, while the mineralization shows low significance. Regarding these results, it is possible to conclude that the process shows a high potentiality to discoloration of the effluents, but not for its mineralization. This observation suggests

that the proposed process would be integrated with a conventional biologic process to make possible the complete remediation of the residue.

Keywords: reactive dyes, textile effluent, remediation, Fenton processes.

1. INTRODUÇÃO

O ser humano começou a influenciar o meio ambiente há milhares de anos, principalmente com a massificação da agricultura e a implementação de diversos processos industriais. Entretanto, a influência do homem sobre os recursos naturais atingiu níveis preocupantes somente com a Revolução Industrial, período que influenciou de forma negativa o meio ambiente, mudando totalmente a face do planeta¹.

A crescente demanda por bens e serviços faz com que a exploração do meio ambiente siga um ritmo acelerado, muitas vezes sem uma compreensão clara dos limites. Atualmente, observa-se preocupação por parte de governos e órgãos responsáveis com o desenvolvimento de legislações, normas e regulamentos, as quais tendem a ser cada vez mais restritivas. Porém, a contaminação do planeta continua acontecendo de forma alarmante, principalmente quando percebemos que um dos maiores focos de contaminação é a água. Isto é preocupante, uma vez que a água é o elemento essencial como componente bioquímico dos seres vivos, como ambiente de vida de várias espécies animais e vegetais, como valor referencial de classes sociais e culturais e como insumo de produção de inúmeros produtos agrícolas e industriais¹.

O problema da escassez da água é uma realidade que está cada dia mais próximo se medidas de conscientização, preservação e descontaminação não forem tomadas. Segundo Camargo¹ embora a água seja a substância mais abundante do nosso planeta, especialistas e autoridades internacionais alertam para um possível colapso das reservas de água doce, a qual está se tornando uma raridade em diversos países. A matemática é simples: a quantidade de água no mundo tem permanecido constante nos últimos 500 milhões de anos,

enquanto cada vez mais pessoas utilizam água da mesma fonte. A procura aumenta, mas a oferta permanece inalterada. Em 24 anos, 1/3 da população da Terra poderá ficar sem água, se não forem tomadas medidas urgentes¹.

1.2. Poluição ambiental

Nos dias atuais, o progresso da civilização e o conseqüente crescimento da população se dá de maneira muito rápida, o que, além de implicar sérios problemas sociais relacionados com a falta de alimentação e moradia, contribui com o fenômeno de poluição ambiental, principalmente em razão da geração de volumes crescentes de resíduos domésticos e industriais. Por este motivo, a poluição ambiental surge como fenômeno que caracteriza os tempos modernos, tornando-se preocupação não só de ambientalistas, mas de toda a sociedade.

A tendência do homem à mecanização, faz com que transforme as matérias-primas que encontra de modo a torná-las úteis para si, seja como ferramentas ou máquinas, ou como artefato de lazer e objetos de arte. Durante a confecção de todos estes artigos formam-se quantidades significativas de resíduos, que com o tempo acabam comprometendo o ambiente. Além disso, durante estes processos de fabricação, não é consumida apenas a energia própria do corpo humano, há consumo de energias provenientes de outras fontes e esta produção de energia também está associada a uma poluição do meio ambiente. Sendo assim, todo o processo de industrialização constitui-se num dos componentes principais da poluição ambiental.

1.2.1. Indústria Têxtil

O caráter industrial das atividades têxteis se deu no Brasil somente após a proclamação da independência em 1822, mais precisamente no período que vai de 1844 até o final da 1ª Guerra Mundial. Inicialmente, mesmo apresentando aspectos meramente artesanais, já se previa a evolução econômica desta atividade. Estava ligada diretamente às culturas de fibras naturais como o algodão, a juta, a lã, o rami, o linho, a seda, o sisal entre outros².

A indústria têxtil evoluiu, se modernizou com máquinas e equipamentos e atualmente encontram-se entre as oito maiores atividades industriais do mundo, desempenhando um importante papel no aspecto sócio-econômico do país, pois ocupa o 5º lugar em empregos diretos e o 6º lugar em faturamento³. Existem atualmente no Brasil aproximadamente 5000 indústrias têxteis, onde destas, 11% correspondem a empresas de grande porte, 21% de pequeno e médio porte e 68 % a micro empresas³. Os estados de Santa Catarina e São Paulo são os maiores pólos têxteis em volume de produção do Brasil.

O consumo anual de fibras têxteis por brasileiro é de 8 quilos por habitante, sendo que para 2020 existe uma projeção de consumo de aproximadamente 9 quilos de fibras têxteis por habitante/ano⁴. A fibra de algodão tem considerável destaque na produção têxtil brasileira devido a sua versatilidade, desempenho e, sobretudo, pelo conforto natural que proporciona. Ela continua sendo, a mais prodigiosa fibra natural, produzindo milhares de produtos úteis e gerando milhões de empregos no percurso da plantação até os consumidores^{4,5}.

As fibras são as principais matérias primas do setor têxtil, quer sejam naturais, artificiais ou sintéticas. As fibras naturais são: algodão, lã, linho, seda, entre outros; as fibras artificiais são fabricadas a partir de produtos naturais de

composição macromolecular (animal/vegetal) como a viscose, o acetato de celulose; as fibras sintéticas são puras criações químicas, a alto grau de polimerização, obtidas por síntese a partir da hulha ou petróleo, como o propileno e o orlon. Mesmo depois da inserção das fibras sintéticas e artificiais, o algodão continua a ser a fibra mais beneficiada e industrializada⁶.

1.2.1.1. Problemas ambientais relacionados com a indústria têxtil

Os problemas de impacto ambiental relacionados com a indústria têxtil são devido ao elevado consumo de água (aproximadamente 50 L por kg de tecido beneficiado) e ao baixo aproveitamento dos insumos. Em geral, estima-se que 90% das espécies químicas utilizadas no processo têxtil (agentes engomantes, detergentes, amaciantes, corantes, umectantes, etc.) são removidas após cumprir seu papel⁷. Estes dois fatores levam à geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração, devido à presença de grandes quantidades de corantes⁸⁻¹⁰.

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos banhos de lavagem é um dos maiores desafios enfrentados pelo setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é liberada no meio ambiente durante a síntese, processamento e aplicação. Isto é alarmante, se considerarmos que o fato representa um lançamento de 1,20 toneladas por dia desta classe de compostos para o meio ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes durante a etapa de tingimento das fibras têxteis. Em geral, estima-se que 20% dos corantes são eliminados nos resíduos de tingimento¹¹, mesmo quando se utilizam corantes reativos de elevada taxa de fixação¹²⁻¹⁵.

Recentes estudos indicam que 20% da cor introduzida no meio ambiente é responsabilidade das plantas de tratamento da indústria têxtil¹⁶.

Devido a sua própria natureza, os corantes são facilmente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos em concentrações tão baixas quanto 1 mgL^{-1} . Esta característica apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em corpos aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais¹².

Devido ao fato dos corantes não pertencerem a uma mesma classe de compostos químicos, englobando diversas substâncias com grupos funcionais diferenciados e grande variedade na reatividade, solubilidade, volatilidade e estabilidade, não há disponibilidade de métodos específicos para identificação, quantificação e, muito menos, degradação⁷.

Dentre os corantes mais utilizados pela indústria têxtil destacam-se os corantes reativos, empregados majoritariamente para o tingimento de algodão¹⁷. Em função da grande demanda por esta fibra, o consumo deste tipo de corantes é bastante elevado, assim como o seu descarte no meio ambiente através de resíduos não adequadamente tratados^{3,18}.

Dentro desta classe de corantes, o grupo que tem atraído maior atenção e preocupação têm sido os corantes contendo a função azo aromático como cromóforo, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente^{12,19}.

Embora não haja evidências que permitam correlacionar o descarte de corantes com a manifestação de toxicidade aguda, já foi comprovado que o processo de degradação natural de corantes azo leva a formação de subprodutos

mais tóxicos que o corante de partida, tipicamente aminas, benzidinas e outros intermediários com potencial mutagênico e carcinogênico^{12,19,20}. Por este motivo, é importante minimizar a exposição aos mesmos, uma vez que os efeitos nocivos à saúde podem levar meses ou até anos para se desenvolverem. Adicionalmente, a cor, além de contribuir com a poluição visual, pode causar sérias modificações na atividade fotossintética dos corpos de água²¹.

A composição média de um efluente têxtil típico é apresentada na Tabela1.

TABELA 1. CARGA TÍPICA DAS ÁGUAS RESIDUAIS DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS²²

TIPO DE PRODUTO	% SOBRE O TOTAL
Agentes de engomagem	57
Umectantes e detergentes	18
Auxiliares de tingimento	7
Ácidos orgânicos	7
Preparação da fiação	5
Redutores	3
Corantes/ branqueadores ópticos	1
Outros	1

A implementação de Leis e Normas Ambientais cada vez mais restritivas e a criação de mercados cada vez mais competitivos vêm exigindo que as empresas sejam mais eficientes, do ponto de vista produtivo e ambiental, ou seja, o

aumento da produção industrial deverá estar aliado a um menor gasto de insumos e menor geração de poluentes.

Mesmo não havendo na legislação restrições específicas para a concentração de corantes presentes nos efluentes, restringindo-se apenas as características físico-químicas do efluente para seu lançamento e controle da poluição¹⁶, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA-20) estabelece que a descarga deste tipo de resíduo não pode conferir coloração ao corpo receptor.

Embora a legislação seja bastante clara, os episódios de não conformidade são bastante freqüentes, o que faz com que o estabelecimento de soluções específicas e imediatas seja absolutamente essencial.

1.2.1.2. Corantes

O tingimento é uma arte antiga. Desde os tempos pré-históricos o homem já usava pintura em suas vestes, em seu habitat e como maquiagem. Nas pirâmides do Egito foram encontrados tecidos tingidos com corantes naturais procedentes da China e da Índia. Dos tempos mais remotos até meados do século XIX, a grande maioria dos corantes era de origem vegetal.

No século XVIII foram introduzidos os corantes minerais de alta toxidez. Sem dúvida, antes do advento dos corantes sintéticos, já havia uma razoável gama de corantes vegetais e minerais, alguns com boa solidez^{12,23,24}.

A grande revolução na química dos corantes ocorreu em 1856, com a descoberta casual do primeiro corante sintético. William Henry Perkin, tentando sintetizar quinino através da anilina, obteve um corante muito vivo de cor violeta (roxo Mauvein). Perkin havia sintetizado a malveína e essa descoberta se tornou

o marco inicial de um grande desenvolvimento simultâneo da química orgânica e dos corantes²³.

De uma forma geral os corantes podem ser agrupados em naturais e sintéticos. Os corantes sintéticos, impulsionados pelas descobertas de Perkin, são de grande aceitação industrial, permitem obter uma alta gama de cores e são sintetizados em grande escala. No entanto, os corantes sintéticos são potenciais poluidores ambientais, principalmente de rios, o que frequentemente é concretizado através da descarga de resíduos de indústrias, síntese de corantes e de tingimento de artigos têxteis.

Os primeiros corantes sintéticos eram derivados do trifenilmetano, que em geral era obtido a partir da anilina. Logo após, vários químicos começaram a trabalhar com derivados da antraquinona para a preparação de corantes. Hoje, este é o segundo maior grupo de corantes utilizados²⁴.

Em 1901, Bohn produziu um substituto para o índigo, a partir da 2-aminoantraquinona. A BASF, empresa onde Bohn trabalhava, logo começou uma longa série de corantes análogos, onde muitos são vendidos até hoje.

Em torno da mesma época, o químico alemão Adolph von Baeyer descobriu que o aquecimento do anidrido ftálico com resorcinol (1,3-dihidroxibenzeno) em solução aquosa produzia um novo composto, capaz de tornar a solução muito fluorescente; por isso foi chamado fluoresceína. Até hoje este composto é empregado nas placas de sinalização em rodovias brasileiras. Vários derivados da fluoresceína são hoje utilizados como corantes, tal como a eosina (tetrabromofluoresceína), que é largamente empregado como corante vermelho em cosméticos, tintas e papéis. Seu análogo eritrosina (tetraiodofluoresceína) é

usado como corante vermelho em alimentos. A fluoresceína é um xanteno, uma classe de compostos largamente empregados²⁴.

Os corantes naturais, obtidos dos reinos animal, mineral e vegetal, são utilizados nos alimentos há bastante tempo, tornando-se atrativos ao ramo têxtil, pois não apresentam problemas de poluição ambiental. Atuais pesquisas têm enfatizado o uso de corantes extraídos de plantas em processos de tingimento de fibras têxteis.

A maior parte dos corantes fabricados vai para a indústria têxtil; mas as indústrias de artefatos de couro ou de papel, indústrias alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos também são usuários importantes. Como a demanda é muito grande e diversa, os químicos são desafiados a produzir corantes e pigmentos com propriedades particulares; este é um grande campo de pesquisa na área da química.

Em 1956, um novo método para a introdução de corantes no tecido foi patenteado: os corantes reativos. Neste processo, um grupo reativo é introduzido no corante; este liga-se covalentemente às moléculas das fibras do tecido, principalmente o algodão. Os primeiros corantes reativos tinham um grupo diclorotriazina (triazina é um heterociclo com 3 átomos de carbono e 3 de nitrogênio). Os átomos de cloro deste composto podem ser substituídos por grupos -OH ou -NH₂; é isto o que acontece, quando o corante reage com a fibra: os cloros são substituídos pelos grupos hidroxilas da celulose (algodão) ou aminos das proteínas (lã)²⁴.

Os tecidos são feitos de fibras - naturais ou sintéticas - que são constituídas de longas cadeias poliméricas. A lã, a seda e o couro são polímeros de alfa-amino-ácidos, RCH(NH₂)COOH, onde R é um grupo orgânico²⁴. Os

monômeros são unidos por ligações amídicas (-CO-NH-), separados por um carbono do grupo R. Estes grupos podem ser hidrofílicos, hidrofóbicos, ácidos ou básicos, podendo servir como sítios para interações eletrostáticas com os corantes²⁴.

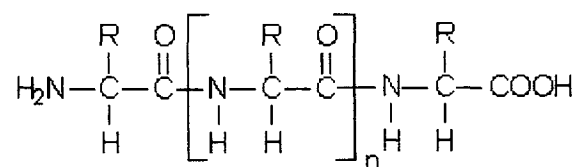
A estrutura química de várias fibras têxteis de importância comercial é apresentada na Figura 1.

Os corantes geralmente são aplicados por imersão (banho) do tecido em uma solução aquosa do corante. Este deve migrar para a fase sólida (tecido) e não sair com adição de água (para a roupa não desbotar a cada lavada). A retenção das partículas do corante pelas fibras do tecido envolve várias forças atrativas, incluindo interação iônica, forças de Van der Waals e ligação de hidrogênio^{3,24}.

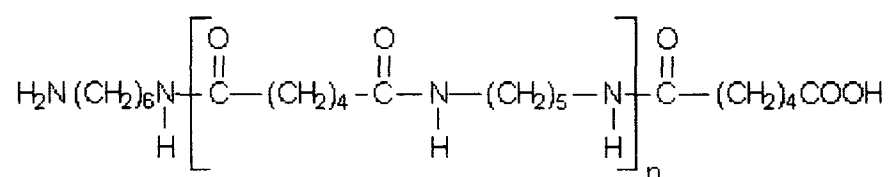
As interações iônicas ocorrem no caso de corantes aniônicos (ácidos) ou catiônicos (básicos); estes grupos interagem com os grupos de polaridade oposta presente nas fibras (Figura 2). Algumas vezes é necessária a adição de sais metálicos (mordante) ao tecido; os metais complexam com os grupos polares das fibras, resultando em sítios mais polarizados, e então aptos a uma interação mais forte com as moléculas do corante²⁴.

Interações intermoleculares também estão presentes nas ligações fibra-corante. Tanto as fibras como os corantes possuem grupos altamente polares, contendo átomos de O, N ou S. Grupos -OH são capazes de fazer ligações de hidrogênio, a mais forte interação intermolecular (ver Figura 3). Os grupos fenólicos dos corantes tem dupla função: atuam como auxocromos e fornecem sítios para ligações hidrogênio²⁴.

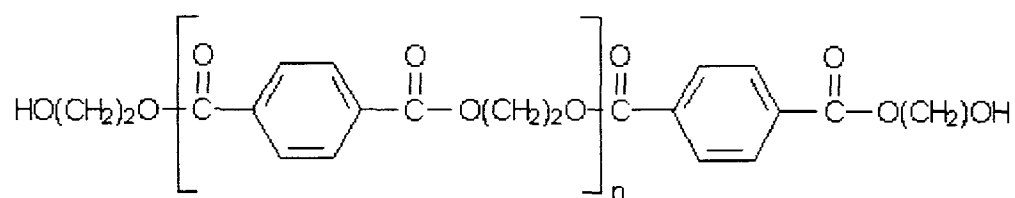
FIGURA 1. ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRINCIPAIS GRUPOS PRESENTES EM FIBRAS TÊXTEIS NATURAIS E SINTÉTICAS²⁴



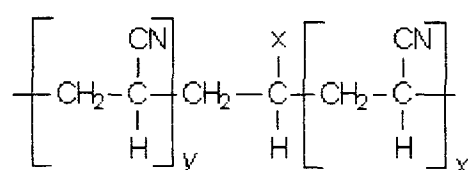
proteína (lã, seda, couro)



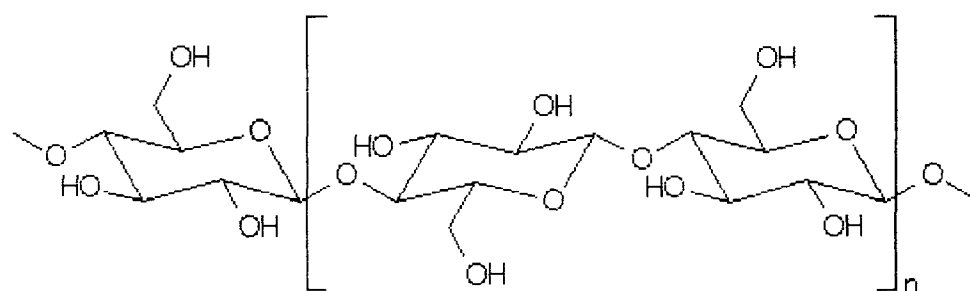
poliamida (nylon 6,6)



poliéster

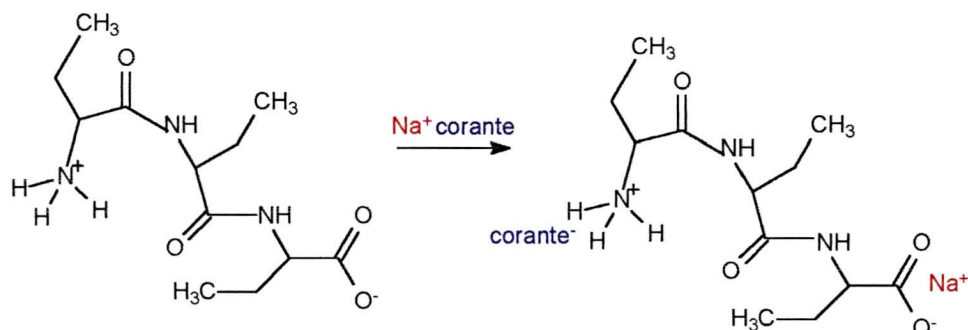


acrílicos



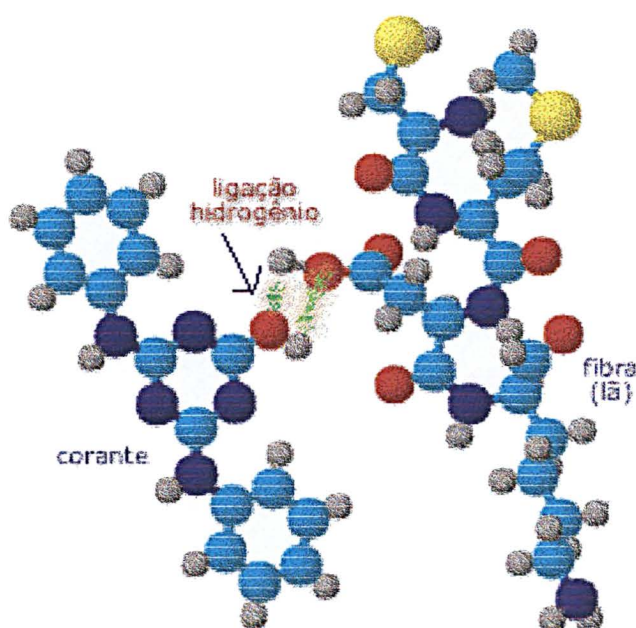
celulose (algodão, linho, viscose)

FIGURA 2. MECANISMO DE INTERAÇÃO IÔNICA ENTRE O CORANTE E A FIBRA



A ligação entre a fibra e o corante pode ser, ainda, do tipo covalente: é o caso da interação nos corantes reativos, que são ligados a um grupo eletrofílico, capaz de reagir quimicamente com a fibra.

FIGURA 3. INTERAÇÃO INTERMOLECULAR ENTRE CORANTE E FIBRA TÊXTIL²⁴

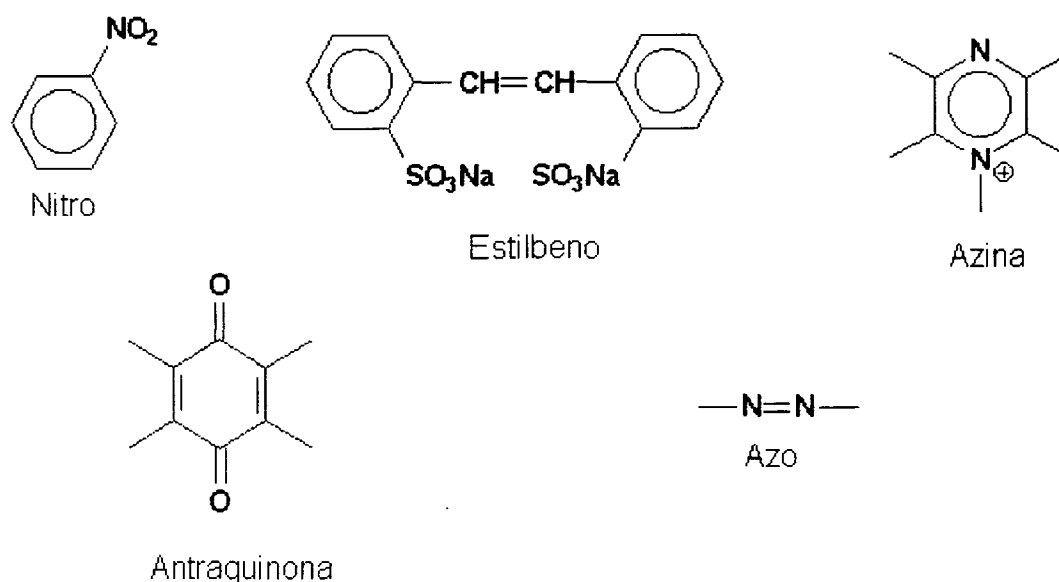


1.2.1.2.1. Classificação dos corantes

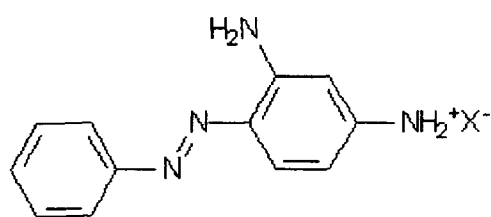
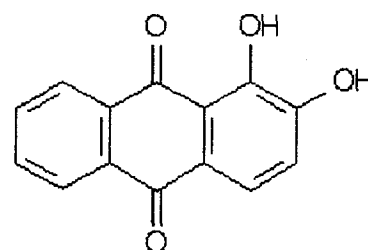
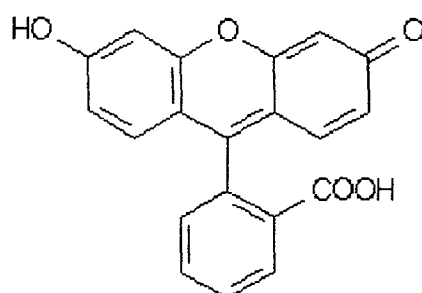
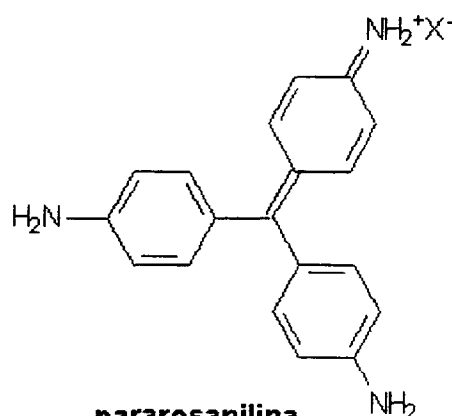
De acordo com a sua estrutura química os corantes podem ser classificados como: nitroso, nitro, azo, azóico, estilbeno, difenilmetano, triarilmetano, xanteno acridino, quinolina, metina, tiazol, indamina, indofenol, azina, oxazina, tiazina, enxofre, lactona, aminocetona, hidroxiketona, antraquinona, indigóide, ftalocianina, bases naturais e bases oxidantes³.

Algumas estruturas características são apresentadas na Figura 4.

FIGURA 4. CARACTERÍSTICAS DE ALGUMAS UNIDADES ESTRUTURAIS DOS CORANTES



Estruturalmente um dos únicos aspectos comuns entre praticamente todos os corantes é a presença de um ou mais anéis benzênicos, por isso, estes compostos são chamados também de benzenóides (ver Figura 5).

FIGURA 5. ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUNS CORANTES²⁴**crisoidina**
(um azobenzeno)**alizarina**
(uma antraquinona)**fluoresceína**
(um xanteno)**pararosanilina**
(um trifenilmetano)

De acordo com a sua aplicação, as principais classes de corantes estão citadas a seguir¹²:

- **Corantes ácidos:** sais de ácidos que têm propriedades corantes. Grupos carboxílicos, nítricos e sulfônicos podem aparecer na molécula. Fazem o tingimento direto à lã e à seda e não têm afinidade com fibras vegetais. São muito utilizados pela indústria de couro.
- **Corantes básicos:** sais com grupos básicos na molécula. Sua maior aplicação é na indústria de papel e fibras sintéticas. Alguns não têm cor, só passam a adquiri-la quando o metal entra em contato na molécula; outros são coloridos onde a sua única função é fixá-los na fibra a ser tingida.

- **Corantes dispersos:** formam soluções coloidais com água das quais as fibras sintéticas extraem o corante. São utilizados principalmente para poliéster.
- **Corantes à tina:** derivados de antraquinona, insolúveis em água, em meio básico dão o leucoderivado solúvel. O tingimento se dá por oxidação. São utilizados 96% para o tingimento de algodão.
- **Corantes sulfurosos:** para tingir fibras celulósicas; são corantes altamente insolúveis em água, aplicados após redução com sulfeto de sódio. Representam uma pequena classe de corantes, apresentam resíduos altamente tóxicos, porém representam uma classe importante na economia por apresentarem baixo custo e boas propriedades de fixação.
- **Corantes reativos:** contém grupo reativo (eletrofílico) que forma ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, grupos amino das poliamidas e grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas. Essa ligação covalente entre o corante e a fibra confere uma maior estabilidade da cor. Entre os corantes reativos destacam-se os que contém como grupo cromóforo a função azo e antraquinona e os grupos clotriazinila e sulfatoetilsulfonila com grupo reativo. A reação química se processa através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose de forma direta. Esse corante apresenta alta solubilidade em água^{3,12,25,26}.

Os corantes reativos são empregados 93% para o tingimento do algodão^{17,26}, 5% para a viscose e 2% para o linho, devido o Brasil ser um país tropical sua indústria têxtil é predominantemente baseada no algodão o que lhe conferiu o consumo de 4000 toneladas deste corante apenas no ano de 1994 comparados com o consumo de 300 toneladas de corantes à tina, 968 toneladas de corantes diretos e 1100 toneladas de corantes de enxofre neste mesmo ano³.

1.2.1.2.2. Toxicidade dos corantes

Dois aspectos importantes devem ser avaliados quando se discute a toxicidade dos corantes, são estes: o efeito agudo e o efeito crônico que podem trazer à saúde e ao meio ambiente.

O efeito agudo ocorre após uma exposição, de curta duração, enquanto que o efeito crônico é apresentado após um longo período de exposição ao produto.

Embora não haja evidências que permitam correlacionar o descarte de corantes com a manifestação de toxicidade aguda, já foi comprovado que o processo de degradação natural de corantes azo leva a formação de subprodutos mais tóxicos que o corante de partida, tipicamente aminas²⁷, benzidinas e outros intermediários com potencial mutagênico e carcinogênico^{12,19,20,28}.

Por este motivo, é importante minimizar a exposição aos mesmos, uma vez que os efeitos nocivos à saúde podem levar meses ou até anos para se desenvolverem^{29,30}. Adicionalmente, a cor, além de contribuir com a poluição visual, pode causar sérias modificações na atividade fotossintética dos corpos de água²¹.

A análise do grau de toxicidade oral dos corantes, medido através da dose letal para 50% da população ensaiada (DL₅₀), tem demonstrado que apenas um número reduzido de corantes pode apresentar toxicidade aguda (DL₅₀ < 5g/Kg), tipicamente corantes catiônicos e di-azo. Estudos biocinéticos têm demonstrado evidências de que corantes azo solúveis em água, se oralmente administrados, são metabolizados na microflora intestinal e excretados mais rapidamente do que os compostos menos solúveis¹².

Já os corantes insolúveis em água poderiam ser biodegradados no fígado, formando conjugados solúveis em água que seriam então transportados para o intestino e sujeitos a reduções por bactérias da flora normal.

Devido a isso, o desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos, devido ao aumento da conscientização e rigidez das regras ambientais.

1.2.2. Processos convencionais de tratamento para efluentes têxteis

Muitas alternativas têm sido propostas pelas indústrias com o objetivo de remediar resíduos líquidos oriundos do processo têxtil³¹⁻³⁴.

Como na indústria têxtil há uma grande variedade de matérias primas (corantes, detergentes, amaciantes, etc.) e processos (preparação, tingimento, lavagem, etc.), cada situação e cada resíduo deve ser tratado como um caso particular.

De acordo com a sua natureza, o grande número de alternativas desenvolvidas com o objetivo de remediar resíduos deste tipo pode ser classificada em processos físico-químicos e biológicos^{12,25,33,34}.

1.2.2.1. Processos físico- químicos

São representados por processos de separação de fases, principalmente fundamentados em sistemas de precipitação seguida de floculação^{33,35}. Costumam ser largamente utilizados, com eficiência relativamente alta. Infelizmente, por se tratar de um processo não destrutivo^{17,36}, a disposição final dos lodos continua sendo um problema crítico^{11,37}. Considerando-se que grande

parte da carga orgânica, incluindo os corantes, encontra-se apenas adsorvida no lodo, a disposição final deve ser tratada com bastante atenção^{17,38}.

1.2.2.2. Processos biológicos

São fundamentados na utilização de microorganismos, os quais proliferam na presença dos resíduos, utilizando-os como fonte de carbono e nitrogênio³³. Os sistemas de lagoas aeróbias e lodos ativados são preferencialmente utilizados³⁵.

1.2.2.2.1. Sistema de lodo ativado

Os processos por lodos ativados comportam essencialmente uma fase de contato do efluente, a tratar, com um floco bacteriano em presença do oxigênio, seguida de uma fase de separação deste floco (clarificação). Na verdade, este processo é uma intensificação do que ocorre na natureza. A diferença provém de uma maior concentração de microorganismos e, conseqüentemente, de uma maior demanda volumétrica de oxigênio.

Para manter em suspensão a massa bacteriana, é necessária uma agitação artificial. Uma estação de tratamento por lodos ativados sempre é composta por³⁹:

1. Tanque de aeração ou oxigenação, no qual o efluente a tratar é mantido em contato com a massa bacteriana;
2. Clarificador, no qual é efetuada a separação do efluente tratado da cultura bacteriana;
3. Dispositivo de recirculação, que assegura o retorno do lodo biológico, recuperado no decantador, para o tanque de aeração. Isto permite manter no

tanque de aeração a quantidade (ou concentração) de microorganismos adequada para assegurar o nível de degradação desejada;

4. Dispositivo de extração de lodo em excesso;

5. Dispositivo de fornecimento de oxigênio à massa bacteriana presente no tanque de aeração;

6. Dispositivo de mistura deste mesmo tanque, a fim de assegurar e contato entre as células bacterianas e o alimento, evitar os depósitos e melhorar a difusão do oxigênio.

A suspensão que contém a flora bacteriana depuradora presente no tanque de aeração é chamada "Lodos Ativados".

Há casos específicos onde as etapas de aeração/ decantação/ recirculação de lodos e introdução de oxigênio ocorrem em um único tanque, operando pelo princípio de bateladas³⁹.

1.2.2.2.2. Lagoas aeróbias

São usadas como tratamento de descargas orgânicas leves provenientes de efluentes de outras lagoas. As eficiências de remoções de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e DQO (Demanda Química de Oxigênio) são geralmente baixas. Porém, a função principal é a destruição de microorganismos patogênicos, além da redução de nutrientes e sólidos em suspensão.

Este tipo de lagoas para tratamento de águas residuárias compreende unidades rasas necessárias para manter as condições aeróbias. O desempenho da lagoa depende exclusivamente do oxigênio produzido pelas algas, sendo ele transferido quase que por toda a lagoa através da turbulência dos ventos⁴⁰.

Os processos biológicos em geral, permitem o tratamento de grandes volumes de efluente, com uma eficiência relativamente alta na remoção de DBO⁴¹. No entanto, os corantes reativos costumam ser resistentes a este tipo de tratamento, mesmo após tempos de retenção bastante prolongados^{3,27,40,42,43}.

Em função dos inconvenientes acima salientados, novas alternativas de tratamento estão sendo estudadas, a fim de remediar com mais eficácia os efluentes têxteis^{44,45}.

1.2.3. Novas tendências de tratamento

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) vêm atraindo grande interesse¹⁹ por serem mais sustentáveis a longo prazo e por serem processos de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase como na separação como por exemplo carvão ativado, filtração, injeção de vapor e dessorção térmica, mas sim, degradados através de uma série de reações químicas^{46,47}.

Os POA's são baseados na formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agente altamente oxidante. Devido a sua alta reatividade ($E^0 = 2,8 \text{ V}$), os radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos, promovendo sua total mineralização até CO_2 e água^{14,47,48}.

Os POA's são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos^{47,49}, onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta (Tabela 2)^{33,50-54}.

TABELA 2. SISTEMAS TÍPICOS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

HOMOGÊNEOS		HETEROGÊNEOS	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Catalisador/UV	Eletro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/OH^-	Catalisador/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$		
Ultra Som (US)			
O_3/UV			
UV/US			

Todos os processos citados na Tabela 2 levam a formação de radical hidroxila, o qual pode reagir com os substratos orgânicos de interesse através dos três mecanismos apresentados a seguir:

1. Abstração de hidrogênio



2. Transferência de elétrons



3. Adição radicalar



Dentre os processos heterogêneos, a fotocatalise heterogênea tem sido a mais estudada⁵⁵, onde o princípio baseia-se na ativação de um semicondutor assistido por radiação solar ou artificial^{50,52,56-59}. Uma desvantagem deste

processo para a aplicação industrial é a necessidade da filtração do semiconductor após a fotodegradação⁵⁴.

1.2.3.1. Sistema UV/H₂O₂

Os processos fundamentados no sistema UV/H₂O₂ apresentam uma eficiente alternativa para a degradação de compostos orgânicos⁶⁰. O mecanismo caracteriza-se pela clivagem homolítica de uma molécula de peróxido de hidrogênio, com formação de dois equivalentes de radical hidroxila (Equação 4)⁶¹.



Fatores como: elevada estabilidade térmica e disponibilidade comercial do peróxido de hidrogênio, bem como a elevada eficiência quântica do processo de geração do radical hidroxila e facilidade na implementação de um sistema de tratamento contínuo, fazem com que o sistema UV/H₂O₂ apresente ótimas características para aplicação em grande escala.

1.2.3.2. Sistemas Fenton

Dentre os processos oxidativos avançados o processo Fenton têm merecido especial atenção, principalmente devido à simplicidade operacional que ele permite.

A reação de Fenton foi descrita pela primeira vez em 1894, caracterizando-se essencialmente pela geração de radical hidroxila a partir da reação entre Fe²⁺ e H₂O₂ (Equação 5)⁶²⁻⁶⁴.

Estudos de degradação de corantes e efluentes têxteis têm sido freqüentemente relatados⁶⁵⁻⁶⁸, em geral salientando-se a simplicidade operacional e a elevada eficiência para remoção de cor. Entretanto, muitos outros estudos são unânimes em descrever reduzida capacidade de mineralização⁶⁹. O processo Fenton pode ser associado a radiação ultravioleta (UV) e visível (VIS), sendo assim denominado de sistema foto-Fenton (Equação 6)^{36,70-74}. Neste processo, a fotorredução dos íons férricos leva à regeneração dos íons ferrosos, o que permite fechar um ciclo catalítico com formação de dois equivalentes de radical hidroxila para cada equivalente de peróxido decomposto inicialmente, o que obviamente maximiza a eficiência do processo (Figura 6)^{68,70,75-77}.

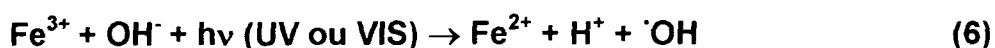
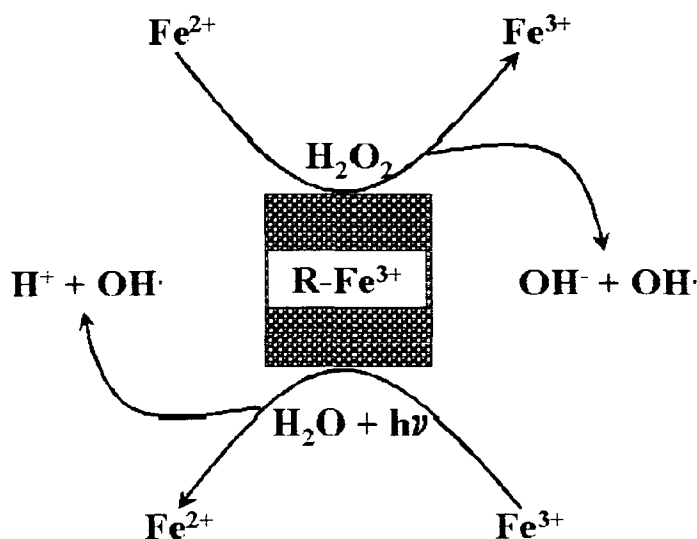


FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO DE UM CICLO CATALÍTICO FENTON-FOTOFENTON, UTILIZANDO-SE FERRO (III) IMOBILIZADO



Estudos mostram que a utilização de radiação (UV ou VIS) leva a uma considerável melhora na eficiência de mineralização de compostos orgânicos, com redução do carbono orgânico total da ordem de 95%, em tempos de reação de aproximadamente 30 minutos³.

Em função da homogeneidade do sistema e da sua elevada eficiência, o sistema Foto-Fenton é uma alternativa bastante promissora para a implementação de sistemas de tratamento contínuo, em grande escala⁷⁸.

Como já descrito anteriormente, o radical hidroxila é amplamente utilizado para degradar matéria orgânica em solução, pelo fato de ser altamente oxidante e não apresentar seletividade. Muitos estudos mostram que tanto a velocidade de decomposição de H_2O_2 , como a velocidade de oxidação de compostos orgânicos, no sistema $\text{Fe (III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ é mais lenta que a observada no sistema $\text{Fe (II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ ⁷⁵. Entretanto, a relativa facilidade com que formas imobilizadas de Fe (III) podem ser obtidas faz com que, mesmo com uma cinética menos favorável, o sistema apresenta uma interessante potencialidade para remediação de resíduos.

A reação de oxidação de poluentes orgânicos por processos fotoquímicos depende de vários parâmetros como: características do reator (volume, geometria, etc.), tipo de fonte de radiação, composição da solução (pH, concentração de substâncias orgânicas e inorgânicas), concentração dos reagentes (Fe(II) , H_2O_2 , O_2) e reatividade do radical hidroxila frente ao poluente orgânico e frente aos outros compostos presentes na matriz⁷⁹.

1.2.3.2.1. Sistemas Fenton com ferro imobilizado

Os processos Fenton mostram-se bastantes convenientes, graças a sua simplicidade operacional e elevada eficiência. Um dos poucos inconvenientes

apresentados por este tipo de sistema, está representado pela necessidade de condições ácidas ($\text{pH} < 3$)^{14,62,80}, de maneira a evitar a precipitação de hidróxidos de ferro III⁴³. Uma das maneiras de contornar este inconveniente consiste na utilização de formas suportadas de ferro (II ou III)⁸⁰⁻⁸⁷.

Reações catalisadas com $\text{Fe}^{+3}\text{-H}_2\text{O}_2$ necessitam de 50-80 ppm de íons ferro em solução, o que corresponde a quantidades bem superiores às permitidas pela Comunidade Européia para lançamento de resíduos no meio ambiente. Em função desta problemática, e visando evitar a necessidade de remover uma quantidade considerável de íons ferro, estudos têm proposto a utilização de formas imobilizadas de íons ferro, por exemplo em membranas poliméricas^{86,88,89}.

Além de permitir o cumprimento das obrigações legais em relação à disposição de ferro, a utilização de sistemas imobilizados permite uma importante ampliação da faixa operacional de pH e a possibilidade de reutilização do sistema imobilizado. Fatores estes, de grande importância para o desenvolvimento de um sistema de tratamento em grande escala.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos gerais

O presente projeto visa avaliar a potencialidade dos sistemas Fenton utilizando ferro imobilizado, em relação à degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis fortemente coloridos.

3.2. Objetivos específicos

Verificar a eficiência dos processos Fenton e Foto-Fenton aplicados no modo homogêneo convencional.

Propor alternativas para imobilização de ferro (II ou III) e o desenvolvimento de um sistema heterogêneo.

Uma vez identificados os sistemas de melhor desempenho, objetiva-se a aplicação do sistema no tratamento de resíduos oriundos do processo de tingimento de fibras têxteis.

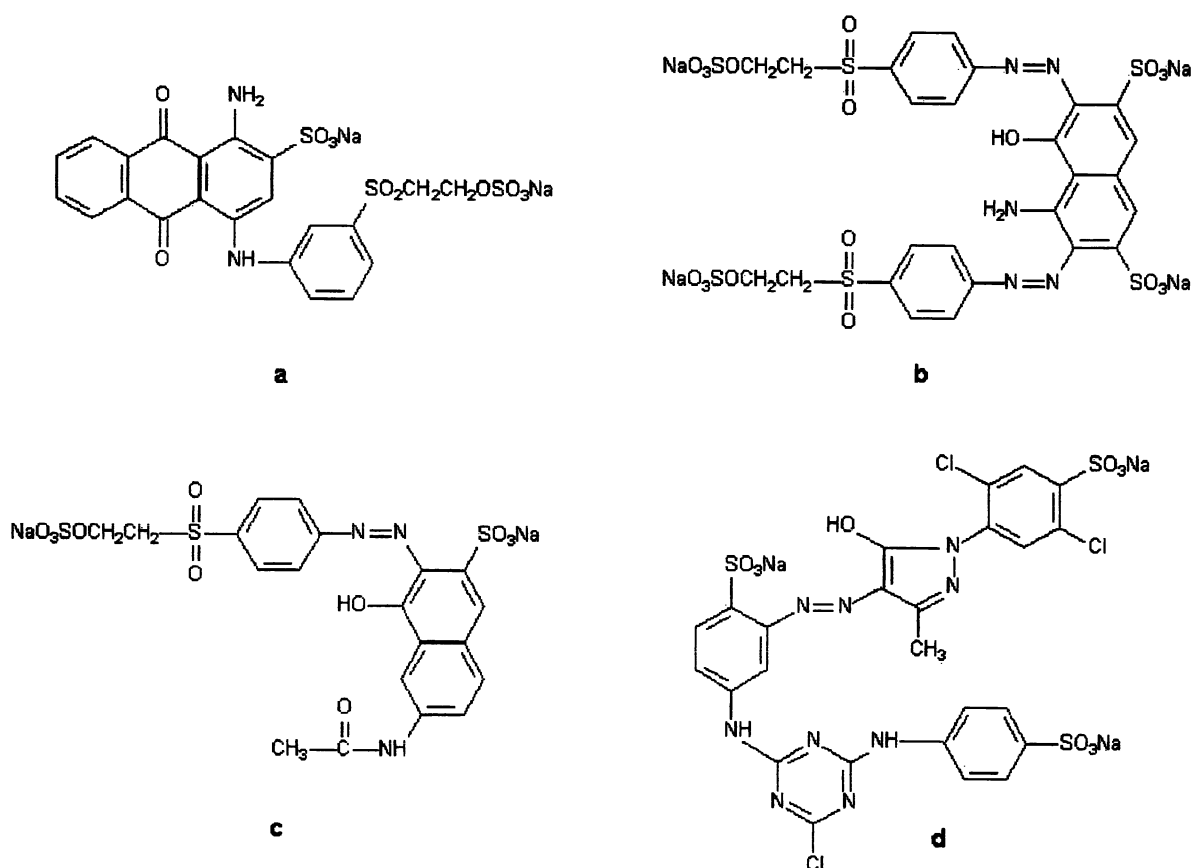
4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

O substrato modelo utilizado na fase de otimização dos ensaios de degradação foi o corante antraquinona Azul Reativo 19 (C.I. 61200). Em estudos envolvendo misturas, os corantes Preto Reativo 5 (C.I. 20505), Laranja reativo 16 (C.I. 17757) e Amarelo Brilhante 3G-P (C.I. 18972) foram também utilizados. Estes corantes (ALDRICH) foram utilizados sem purificação prévia e na forma de soluções aquosas de 50, 100 e 200 mg.L⁻¹.

A estrutura química dos corantes é apresentada na Figura 7.

FIGURA 7. ESTRUTURA QUÍMICA DOS CORANTES REATIVOS: AZUL 19 (a); PRETO 5 (b); LARANJA 16 (c) E AMARELO BRILHANTE 3G-P (d).



Peróxido de hidrogênio (Nuclear, 30% m/m) foi utilizado como recebido. A sua concentração foi determinada por espectroscopia UV-VIS, utilizando-se a reação com metavanadato de amônio⁹⁰.

O oxigênio, de grau comercial, foi proveniente da empresa White Martins.

Outros reagentes (ácidos, bases e sais) foram de grau analítico P.A.

Nas etapas de imobilização utilizaram-se 2 resinas de troca iônica sulfonadas, fortemente catiônicas. A primeira é disponível comercialmente (Amberlyst 15, MERCK), correspondendo a uma matriz macroreticular de estireno-divenilbenzeno, funcionalizada com grupos sulfônicos (capacidade de troca de 4,7 eq/Kg). A segunda, corresponde a uma matriz de poliestireno sulfonado linear, sintetizada e funcionalizada de acordo com procedimentos desenvolvidos por Maria Aparecida César Oliveira e Ângelo R. Oliveira, no Laboratório de Polímeros Sintéticos (LABPOL) do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

Efluente têxtil, o qual corresponde a uma mistura de vários corantes, fixadores e surfactantes, foi fornecido por uma indústria têxtil de Joinville, Santa Catarina. O efluente que não passou por nenhum tratamento prévio na indústria, será posteriormente denominado de "Efluente Bruto", enquanto que o efluente que passou por tratamento biológico e físico-químico convencional, na própria indústria, será denominado "Efluente Tratado".

4.2. Método de funcionalização da resina sintetizada (LABPOL/UFPR)

Em um balão de 100 mL adicionou-se 5 g de polímero, resfriou-se o sistema em um banho de gelo e água e adicionou-se lentamente 10 mL de ácido sulfúrico fumegante (20-30% de SO₃). Adaptou-se ao balão um condensador de

refluxo colocando o conjunto em um banho de óleo estabilizado entre 45 e 50 graus, com agitação magnética. Após 12 horas, retirou-se o balão do banho até atingir a temperatura ambiente. Verteu-se a mistura em um Becker contendo 300 mL de água e gelo ($t < 5$), agitou-se esta mistura por 1 hora e filtrou-se em funil de Buchner. Lavou-se o polímero com água destilada até pH=5 das águas de lavagem. Lavou-se o polímero com 500 mL de etanol absoluto e secou-se em estufa a 70 graus por 24 horas.

4.3. Método de ativação da resina comercial

Antes da imobilização com ferro, a resina comercial foi ativada com 100 mL de ácido clorídrico 0,1 mol/L sob agitação constante por 2 horas. Em seguida, foi lavada abundantemente com água deionizada até pH neutro das águas de lavagem. A resina foi filtrada e seca a temperatura ambiente.

4.4. Imobilização de Fe^{3+}

A imobilização foi realizada deixando-se em contato por aproximadamente 2h e sob agitação constante uma massa predeterminada das resinas e uma solução aquosa de Fe^{3+} (10 gL^{-1}). Em seguida a resina foi recuperada por filtração, lavada e seca.

4.5. Teste de adsorção do corante na resina comercial e sintetizada

Os testes de adsorção foram realizados deixando-se em contato as resinas modificadas com a solução do corante, sob agitação constante por 3 horas. Em seguida foi feita a determinação espectrofotométrica do corante residual em solução aquosa, na região de máxima absorção.

4.6. Tratamento fotoquímico

Os estudos preliminares foram conduzidos em um reator fotoquímico convencional de bancada (Figura 8) de 300 mL de capacidade, equipado com refrigeração por água, agitação magnética e sistema de oxigenação. A radiação ultravioleta é proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo. A radiação visível é proporcionada nas mesmas condições anteriores, com a lâmpada a vapor de mercúrio inserida na solução por meio de um bulbo de vidro Pyrex.

No reator, amostras de 300 mL do corante, em valores otimizados de pH, são adicionadas de quantidades otimizadas de ferro (II ou III), em solução aquosa ou imobilizado nas resinas, peróxido de hidrogênio e borbulhadas com oxigênio comercial (aproximadamente $45 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Alíquotas são tomadas em tempos convenientes, filtradas, quando necessário, em membrana (Milipore, $0,45 \mu\text{m}$), e submetidas a análise.

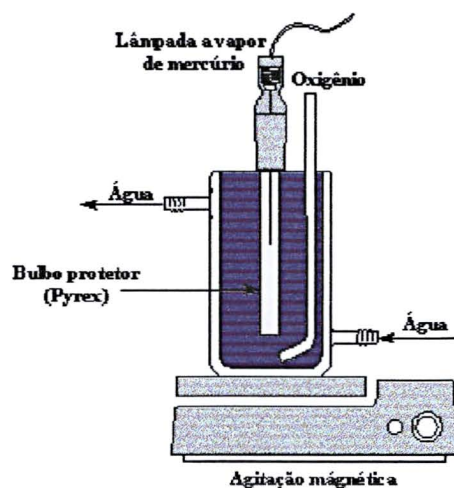
4.7. Controle analítico

A eficiência das metodologias de tratamento utilizadas foi avaliada em função dos seguintes parâmetros experimentais:

4.7.1. Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (190-820 nm), foram obtidos em espectrofotômetro S-1150 SINCO, utilizando-se cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOQUÍMICO CONVENCIONAL DE 300 mL DE CAPACIDADE



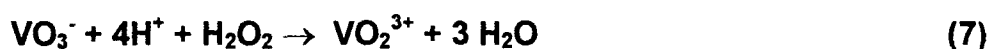
4.7.2. Demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação da DQO foi realizada de acordo com metodologia padrão (APHA-5220D, 1995)⁹¹, fundamentada em um processo de digestão em tubo fechado seguida de determinação colorimétrica em 600 nm. Curvas de calibração foram elaboradas entre 20 e 900 mg O₂ L⁻¹, utilizando-se padrões de biftalato de potássio.

4.7.3. Peróxido de hidrogênio residual

O teor de peróxido de hidrogênio residual foi determinado espectroscopicamente, utilizando-se uma metodologia modificada a partir de procedimentos descritos na literatura⁹⁰. Neste procedimento, o peróxido de hidrogênio reage com metavanadato de amônio, o que leva a formação do cátion peroxovanádio (Equação 7), que absorve fortemente em 446 nm. Curvas de

calibração foram elaboradas a partir de soluções aquosas de peróxido de hidrogênio, verificando-se uma faixa linear de trabalho compreendida entre 20 e 400 mg L⁻¹ e um desvio padrão típico da ordem de 2 mg L⁻¹.

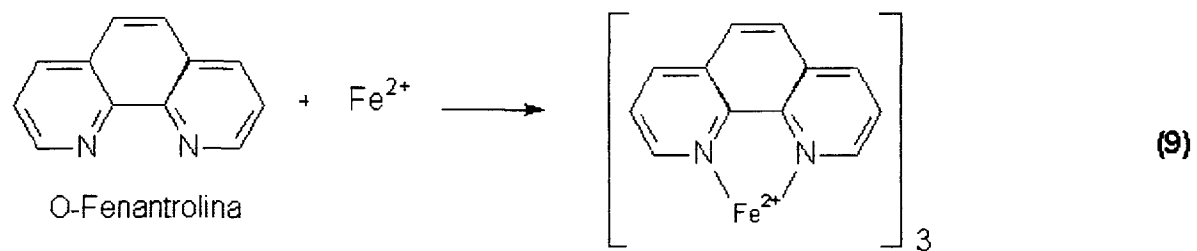
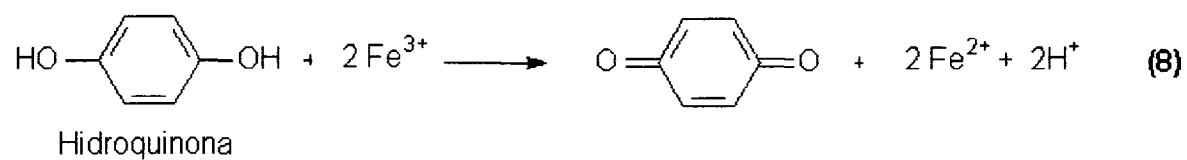


4.7.4. Determinação de Fe³⁺

As determinações de Fe³⁺ foram realizadas para as amostras que sofreram degradação fotoquímica nos sistemas Fenton e foto-Fenton. As análises são realizadas via espectrofotometria UV-VIS, utilizando-se metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe²⁺ e o-fenantrolina. As amostras são acidificadas até pH 3,5; o Fe³⁺ é reduzido com hidroquinona (Equação 8) e complexado com o-fenantrolina (Equação 9), formando um composto intensamente colorido que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (508 nm). Este procedimento permite a determinação de ferro total.

Posteriormente, o mesmo procedimento é realizado sem adição de hidroquinona, determinando assim, a concentração apenas de Fe²⁺ presente na amostra.

As absorbâncias determinadas foram comparadas a uma curva padrão de sulfato ferroso amoniacal [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6 H₂O], verificando-se uma faixa linear de trabalho compreendida entre 0,4 e 4 mgL⁻¹.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Sistema Fenton convencional

5.1.1. Otimização do sistema

A ocorrência das reações Fenton, assim como a sua eficiência, está relacionada com alguns parâmetros experimentais, dentre eles: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+})⁷⁵.

Em função da importância destas variáveis, um estudo preliminar de otimização foi realizado, utilizando um planejamento fatorial 2^2 com ponto central (Tabela 3). Devido a pouca variabilidade permitida, o pH não foi incluído neste estudo, sendo fixado no valor recomendado pela literatura^{51,71}.

Utilizando-se como resposta a descoloração em um tempo de reação de 5 minutos, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 3. Calculando-se os efeitos de maneira usual⁹², obtém-se os valores 23 (+/-3) e 21 (+/-3) para os efeitos principais em relação à concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} , respectivamente.

Este resultado implica que quando ambos parâmetros são levados do nível baixo (-) para o nível alto (+), a resposta sofre um incremento da ordem de 20 pontos percentuais. Esta tendência indicando uma substancial melhora na eficiência do processo de descoloração quando maiores concentrações são utilizadas, pode ser melhor visualizada na representação geométrica apresentada na Figura 9. O aumento progressivo da eficiência na direção do vértice superior direito do planejamento original, fez com que um segundo planejamento tenha sido realizado nas proximidades deste ponto.

TABELA 3. PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 (COM PONTO CENTRAL) PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FENTON. CORANTE AZUL QR-19, 100 mgL⁻¹, pH:3, VOLUME: 250 mL, TEMPO DE REAÇÃO: 5 min., O₂: 45 mL min⁻¹

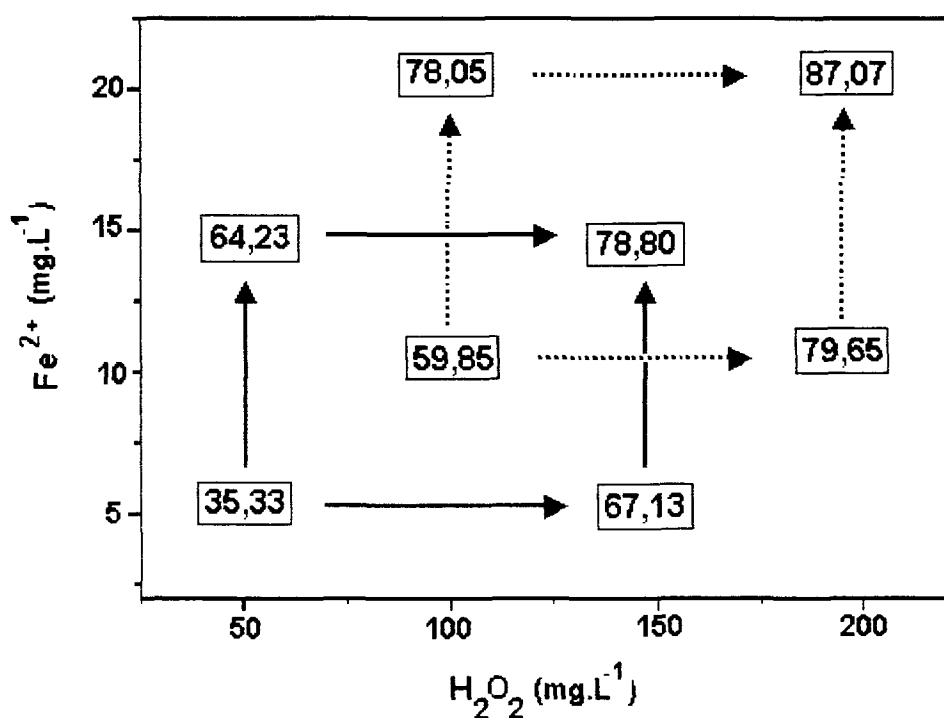
Variáveis	Nível (-)	Ponto Central (•)	Nível (+)
H ₂ O ₂	50 mg.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹	150 mg.L ⁻¹
Fe ²⁺	5 mg.L ⁻¹	10 mg.L ⁻¹	15 mg.L ⁻¹
Experimento	Variáveis		% Descoloração
	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	
1	-	-	35,33
2	-	+	64,23
3	+	-	67,13
4	+	+	78,80
5	•	•	59,85

Efeitos Principais: H₂O₂ = 23+/- 3; Fe²⁺ = 21+/- 3

Analisando-se os resultados do segundo planejamento fatorial, verificou-se que aumentando-se a concentração de ferro para 20 mgL⁻¹ e a concentração de peróxido de hidrogênio para 200 mgL⁻¹ ocorre um aumento de apenas 10 pontos percentuais na descoloração do corante em estudo, quando comparado aos resultados registrados para as condições do ponto central (15 mgL⁻¹ de ferro e 150 mgL⁻¹ de peróxido de hidrogênio). Diante disso, as condições escolhidas para estudos futuros correspondem às do ponto central o que, além da conveniência econômica, envolve o cumprimento dos limites estabelecidos pelo Artigo 21 do

CONAMA-20, que estabelece em 15 mgL^{-1} a concentração máxima de ferro que pode ser lançada nos corpos de água.

FIGURA 9. INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM PONTO CENTRAL PARA A DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 E DE Fe^{2+}



Nota: Tempo de reação: 5 min

Embora a representação tradicional da reação de Fenton possa sugerir simplicidade mecanística do processo de degradação, existem evidências que atestam a sua complexidade. Mesmo admitindo-se que o principal agente oxidante seja o radical hidroxila, o caráter radicalar das reações por ele desencadeadas faz com que outras formas radicalares ativas sejam formadas^{12,93}.

Na presença de oxigênio, o radical hidroxila leva a geração de radicais orgânicos que podem decompor, levando à formação de radicais organoperoxi e outros subprodutos oxigenados. Com a participação de todas estas espécies químicas, a interpretação de efeitos e resultados é bastante complicada.

Em geral, sabe-se que a regeneração de Fe (II) a partir de Fe (III) é um processo lento, que pode ser catalisado por radiação visível⁷⁵.

Como a espécie química de ferro é dependente do pH, ou seja, na faixa 1-2 ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$); 2-3 ($\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$) e 3-4 ($\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$), estima-se que o processo Fenton é favorecido em pH próximo de 3, em função da presença de espécies de maior absorvidade^{51,94}.

Nos últimos 50 anos, muitos estudos têm sido realizados sobre as propriedades fotoquímicas e aplicações das diferentes espécies de Fe (III)⁷⁷. A hidrólise de sais de Fe (III) em soluções aquosas é um processo complicado, dependente do tempo. Em geral é simplesmente definido como um processo de hidrólise- polimerização-precipitação.

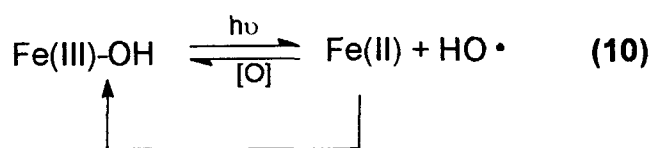
Um mecanismo popular divide o processo de hidrólise em três etapas:

- 1) primeiro a hidrólise que dá origem a complexos de baixo peso molecular;
- 2) formação de polímeros polinucleares;
- 3) precipitação de óxidos e hidróxidos férricos.

Durante estas etapas, três classes de produtos de diferentes espécies estão envolvidos, são eles: complexos de baixo peso molecular ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$; $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$; $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, etc.), polímero hidrolítico ($\text{Fe}_n(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_x^{(3n-m)+}$ ou $\text{Fe}_m\text{O}_n(\text{OH})_x^{(3m-2nx)+}$) e óxidos precipitados ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeOOH e Fe_2O_3)⁹⁵.

Em solução aquosa, hidroxí-complexos de Fe(III) de baixo peso molecular sofrem redução fotoquímica para Fe(II), com liberação de um equivalente de

radical hidroxila. Posteriormente, estas espécies são reoxidadas, em geral por oxigênio dissolvido, fechando-se o ciclo redox (Equação 10).



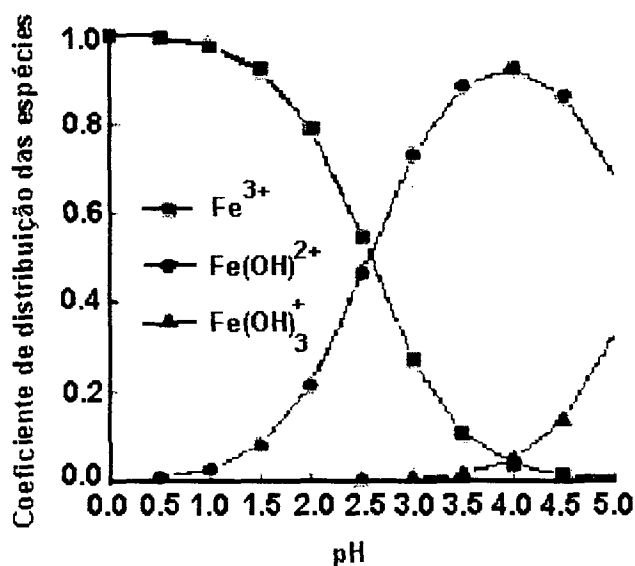
Alguns estudos prévios investigam a eficiência quântica do Fe(II) e do $\cdot\text{OH}$ nas reações fotoquímicas redox em soluções aquosas contendo íons Fe(III) e a influência dos fatores como: comprimento de onda da irradiação e pH da solução⁹⁵.

Em $\text{pH} \leq 5$ pelo menos quatro espécies diferentes de íons Fe(III) coexistem em solução aquosa: Fe^{3+} , Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_2^+ e o dímero $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$. A distribuição de três espécies de baixo peso molecular é apresentada na Figura 10.

Analisando a Figura 10, é possível verificar que em pH 4 a espécie dominante é o Fe(OH)^{2+} , a qual, conforme constatado por Weschler e colaboradores, apresenta elevada eficiência na formação de radicais hidroxila quando submetida a irradiação entre 290–400 nm, conforme a Equação 11⁹⁵⁻⁹⁸.



FIGURA 10. DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES HIDROLÍTICAS DE SAIS DE Fe(III) EM SOLUÇÃO AQUOSA EM FUNÇÃO DO pH⁹⁵



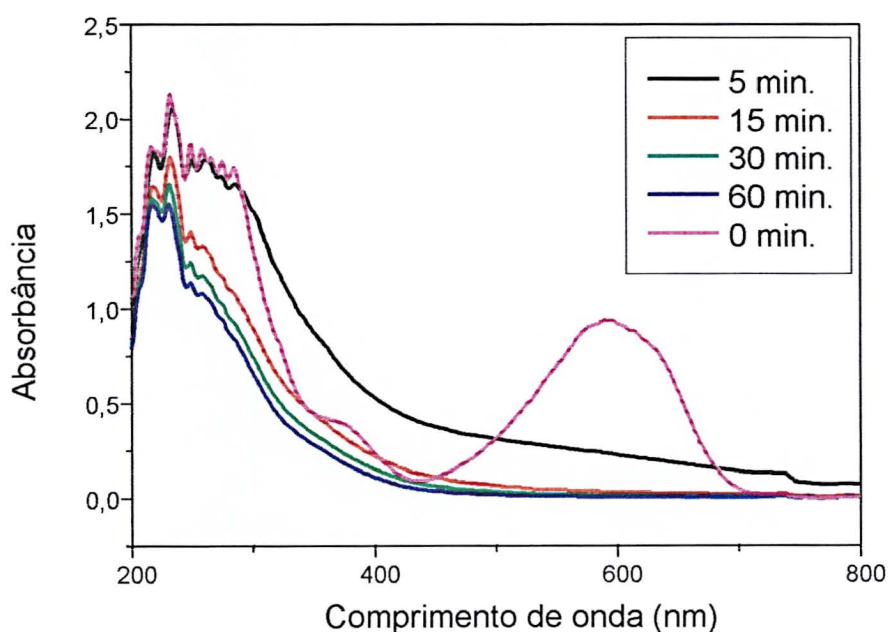
5.1.2. Estudo da degradação do corante modelo em função do tempo de reação

Depois de definidos os parâmetros experimentais mais adequados para o sistema Fenton, fez-se um estudo com tempo de reação mais prolongado, de maneira a acompanhar não só a descoloração, mas também a mineralização do corante modelo.

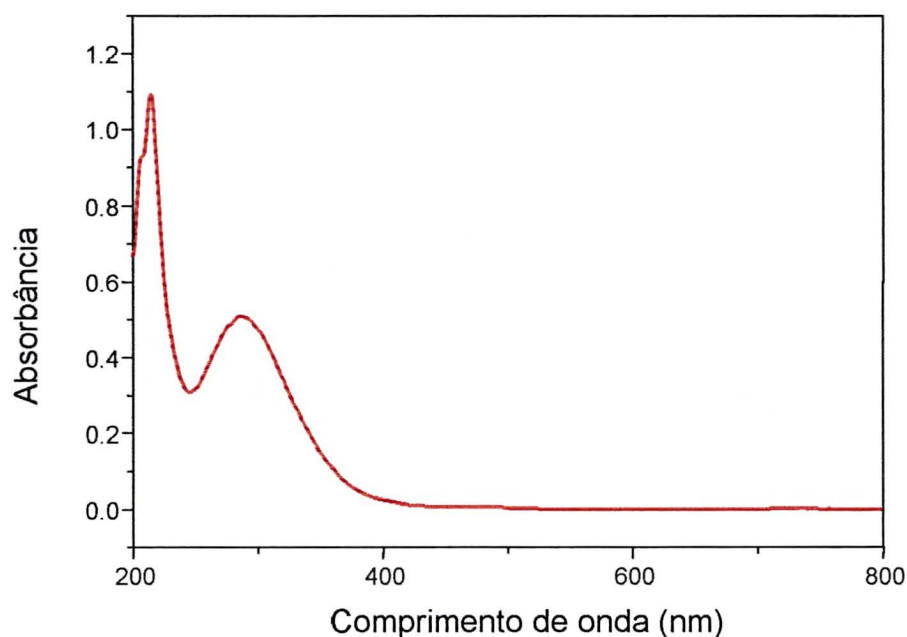
Utilizando espectroscopia UV-Vis no monitoramento do processo é possível verificar que a banda de absorção em 592 nm, comprimento de onda característico do grupo cromóforo do corante desaparece em tempos de reação de 15 minutos de tratamento, indicando uma completa descoloração do corante (Figura 11). É possível verificar também que a partir deste tempo o sinal entre 250-300 nm (característico de estruturas aromáticas)⁹⁹, se mantém praticamente

constante, o que, em primeira análise, poderia indicar uma estabilização do processo, com baixa eficiência global de mineralização. Entretanto, é necessário salientar que soluções aquosas de ferro III absorvem fortemente em comprimentos de onda inferiores a 400 nm (Figura 12), o que certamente impede uma interpretação segura do espectro.

FIGURA 11. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FENTON CONVENCIONAL



Nota: [corante]=100 mgL⁻¹, pH 3; [H₂O₂]=150 mgL⁻¹ ; [Fe²⁺]=15 mgL⁻¹ e vazão de O₂ = 45 mL min⁻¹

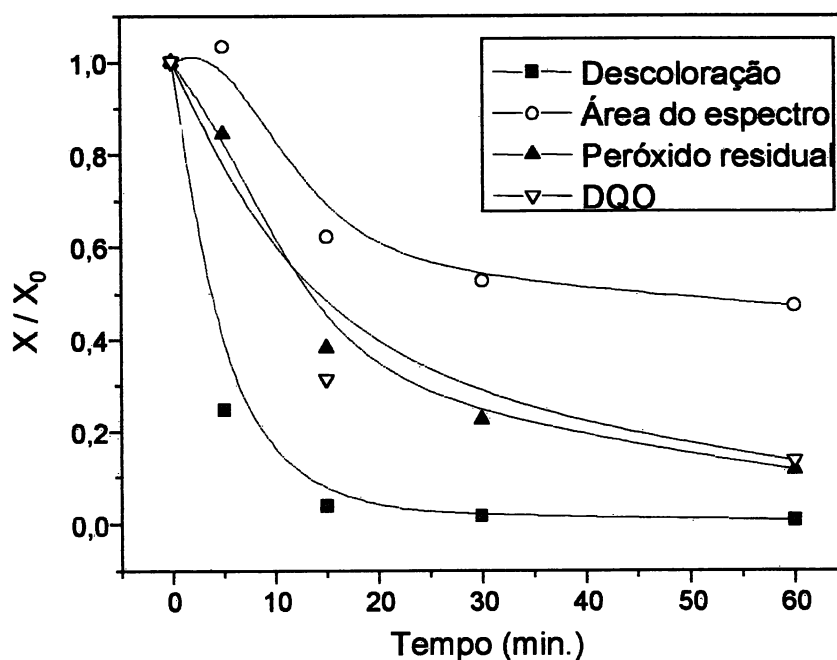
FIGURA 12. ESPECTRO UV-VIS DA SOLUÇÃO AQUOSA DE Fe^{3+} 

Nota: $[\text{Fe}^{3+}] = 15 \text{ mg L}^{-1}$

A evolução da absorbância no máximo registrado na região visível (592 nm) e da área completa do espectro (200-800 nm), assim como o monitoramento da evolução da DQO e do peróxido de hidrogênio residual estão representados na Figura 13.

Observa-se que, embora o estudo espectroscópico pareça sugerir outra coisa, a redução de DQO se dá de forma rápida, com remoção da ordem de 90 % em tempos de reação de 60 minutos. O perfil de consumo do peróxido de hidrogênio é bastante similar, o que garante uma remoção quase completa nos tempos máximos praticados.

FIGURA 13. ACOMPANHAMENTO DA DESCOLORAÇÃO; REDUÇÃO DA ÁREA DO ESPECTRO; PERÓXIDO RESIDUAL E DQO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FENTON CONVENCIONAL

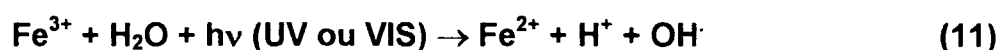


Nota: [corante]=100 mgL⁻¹, pH 3; [H₂O₂]=150 mgL⁻¹ ; [Fe²⁺]=15 mgL⁻¹ e vazão de O₂ = 45 mL min⁻¹

5.2. Sistema foto-Fenton convencional

Depois de caracterizado o sistema Fenton, interessou verificar o efeito da radiação (sistema foto-Fenton) na eficiência de degradação do corante modelo. O processo foi aplicado nas condições previamente otimizadas, acrescido de dois tipos de radiação (ultravioleta e visível), ambas fornecidas pelo mesmo tipo de fonte (lâmpada a vapor de mercúrio), imersa na solução com a proteção de um bulbo de quartzo e vidro, respectivamente.

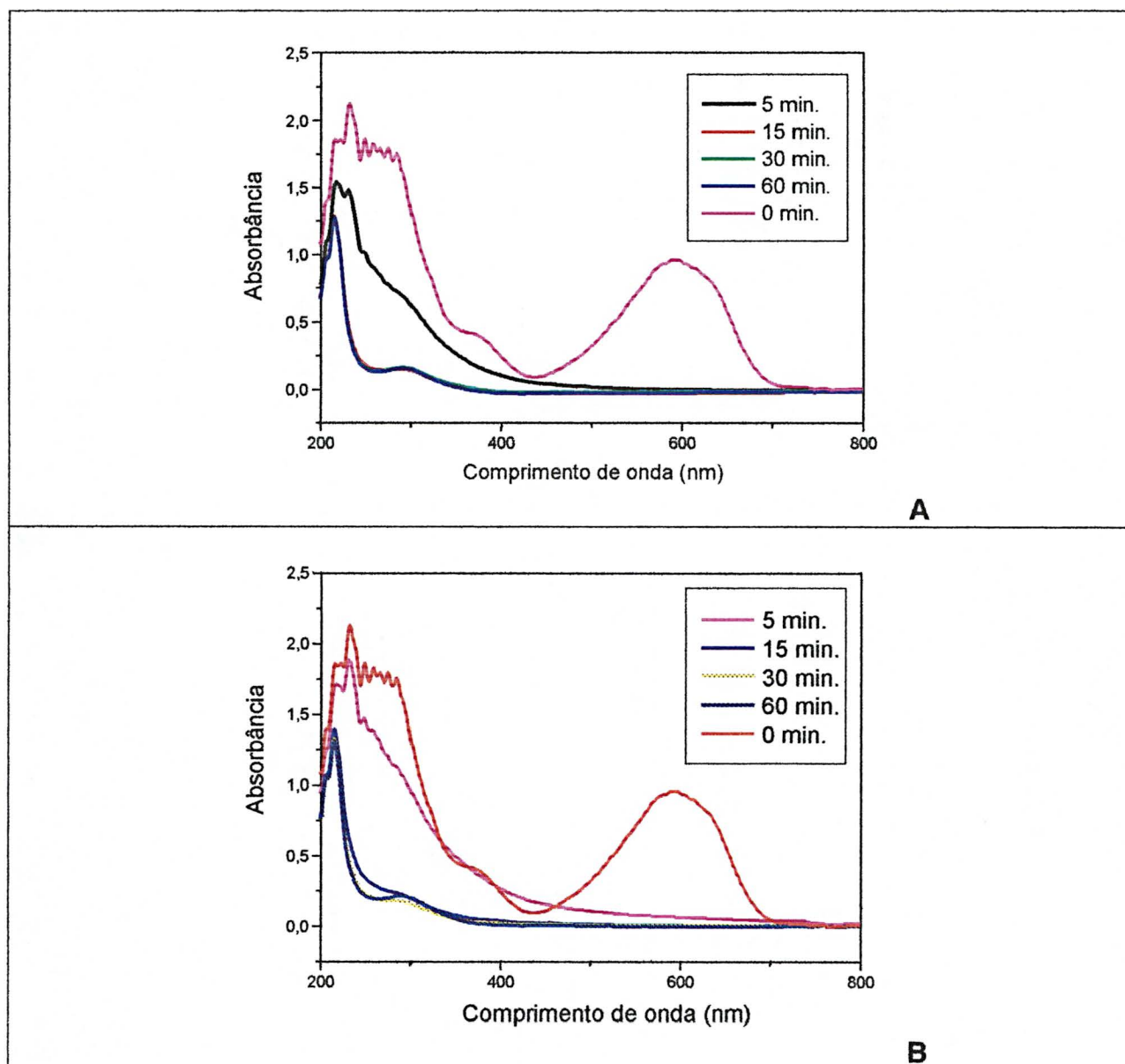
Em geral, os processos fotoassistidos apresentam uma significativa melhora na capacidade degradativa do sistema, em função da radiação favorecer a formação de quantidades adicionais de radical hidroxila, por favorecimento do processo de redução de Fe(III) e por decomposição do peróxido de hidrogênio (Equações 11 e 12 respectivamente).



O monitoramento espectrofotométrico demonstrou que o sistema assistido por radiação ultravioleta apresenta uma rápida degradação do grupo cromóforo, o que permite descoloração praticamente completa em tempos de reação de 5 min. Estruturas aromáticas são eficientemente degradadas, o que leva a uma importante supressão do sinal na região centrada em 300 nm. A baixa absorção residual observada em comprimentos de onda inferiores a 400 nm, indicam além de uma elevada eficiência de degradação, uma baixa concentração de Fe(III), o que demonstra o já comentado favorecimento da reação de redução.

A utilização de radiação visível promove uma degradação levemente mais lenta nos primeiros tempos monitorados. No entanto, nos tempos maiores, os processos se equivalem. Esta observação pode ser confirmada pelos resultados apresentados na Figura 14.

FIGURA 14. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON A) RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E B) RADIAÇÃO VISÍVEL



Nota: [corante]=100 mgL⁻¹, pH 3; [H₂O₂]=150 mgL⁻¹; [Fe²⁺]=15 mgL⁻¹ e vazão de O₂ = 45 mL min⁻¹

A Figura 15 evidencia que tanto a remoção de DQO, quanto o consumo de peróxido de hidrogênio, são bastante similares para ambos sistemas avaliados. O bom desempenho permitido pelo sistema assistido por radiação visível já era esperado⁷⁵ e representa uma grande vantagem operacional em relação ao sistema assistido por radiação ultravioleta, principalmente no que diz respeito a simplicidade operacional e economia. Saliente-se, finalmente, a redução praticamente completa da DQO, em tempos de aproximadamente 15 min de tratamento.

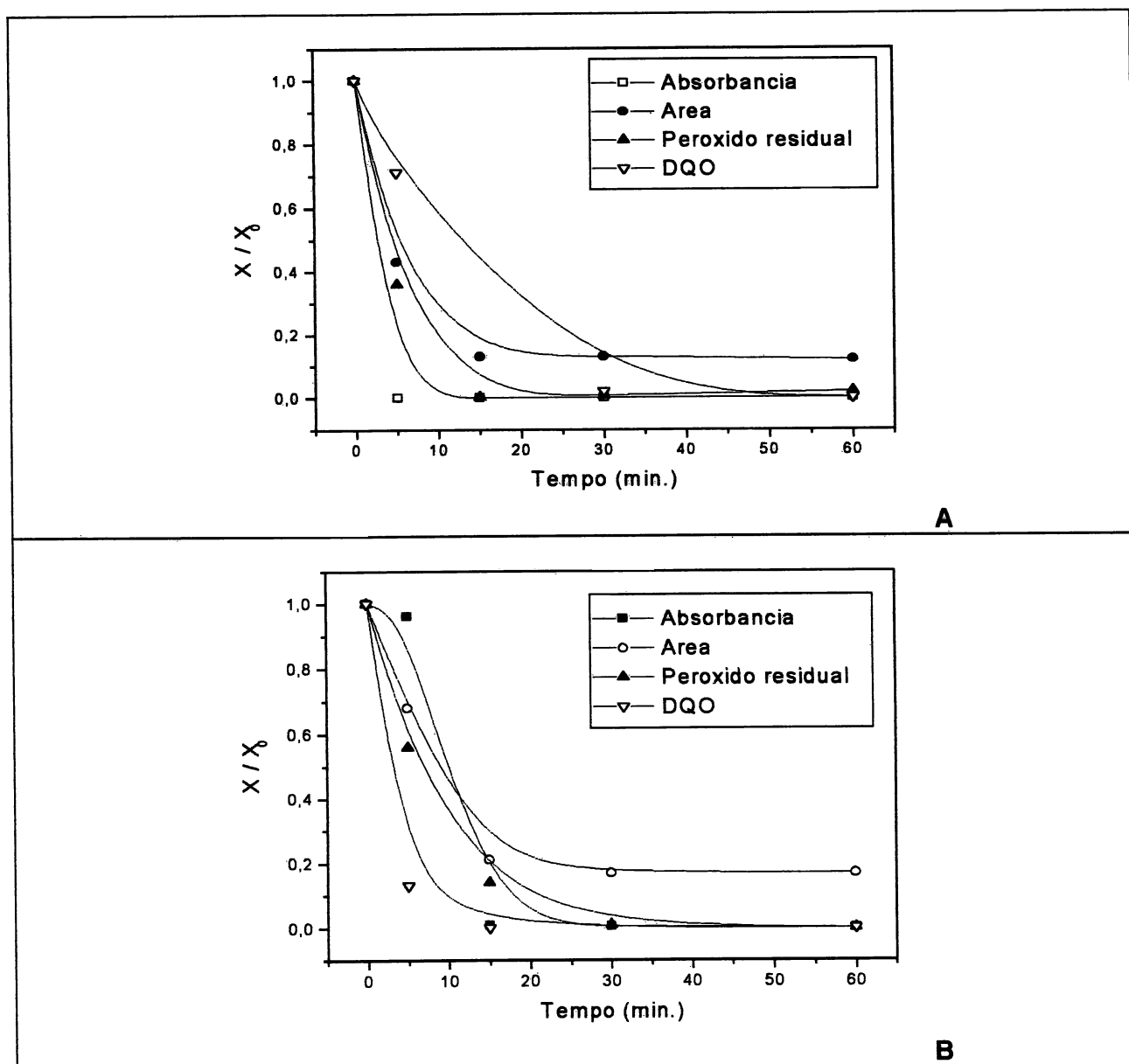
Com o intuito de simplificar ainda mais o sistema operacional, o efeito da oxigenação foi investigado.

Os resultados, apresentados como uma seqüência de espectros, na Figura 16, e como a evolução da cor e área espectral, na Figura 17, indicam diferenças pouco significativas introduzidas por este fator.

Em função dos resultados comentados até aqui, posteriores estudos envolveram a utilização de sistemas Fenton e foto-Fenton utilizando radiação visível, ambos aplicados na ausência de oxigênio.

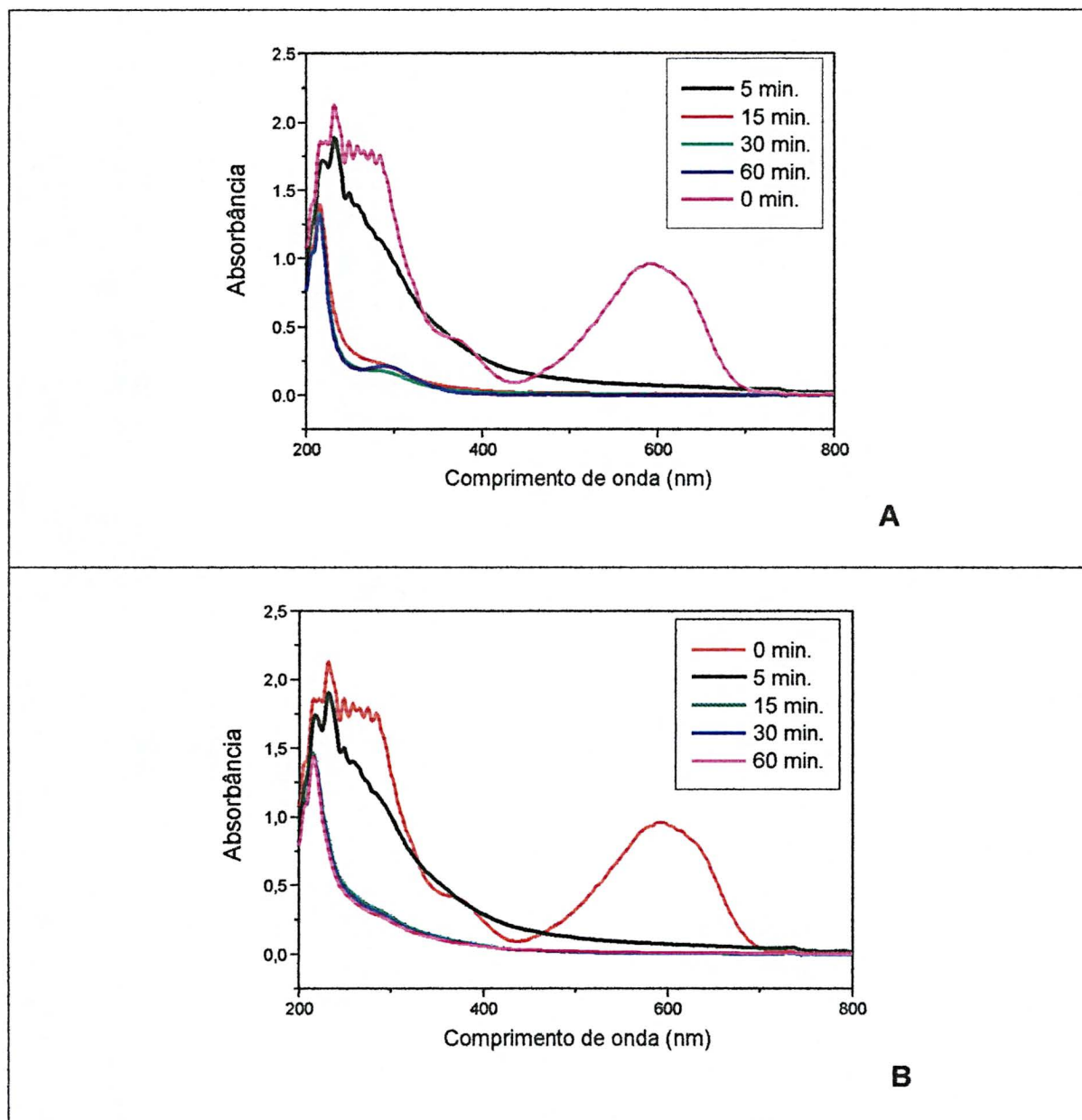
Os resultados conseguidos nestas condições experimentais são extremamente satisfatórios, principalmente quando comparados com outros resultados reportados na literatura, os quais costumam envolver descoloração completa em tempos da ordem de 30 min¹⁰⁰.

FIGURA 15. ACOMPANHAMENTO DA DESCOLORAÇÃO; REDUÇÃO DA ÁREA DO ESPECTRO; PERÓXIDO RESIDUAL E DQO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON A) RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E B) RADIAÇÃO VISÍVEL



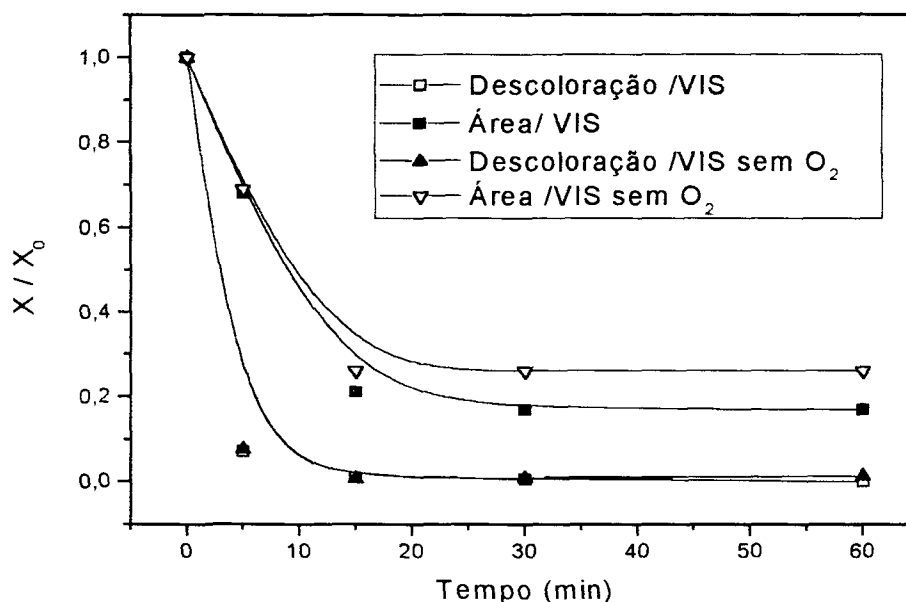
Nota: [corante]=100 mgL⁻¹, pH 3; [H₂O₂]=150 mgL⁻¹; [Fe²⁺]=15 mgL⁻¹ e vazão de O₂ = 45 mL min⁻¹

FIGURA 16. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON A) COM OXIGÊNIO E B) SEM OXIGÊNIO



Nota: [corante]=100 mgL⁻¹, pH 3; [H₂O₂]=150 mgL⁻¹; [Fe²⁺]=15 mgL⁻¹ e vazão de O₂ = 45 mL min⁻¹; radiação visível

FIGURA 17. ESTUDO COMPARATIVO DO SISTEMA FOTO-FENTON/VIS COM E SEM OXIGÊNIO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON.



5.3. Sistemas Fenton e foto-Fenton processados na presença de ferro imobilizado

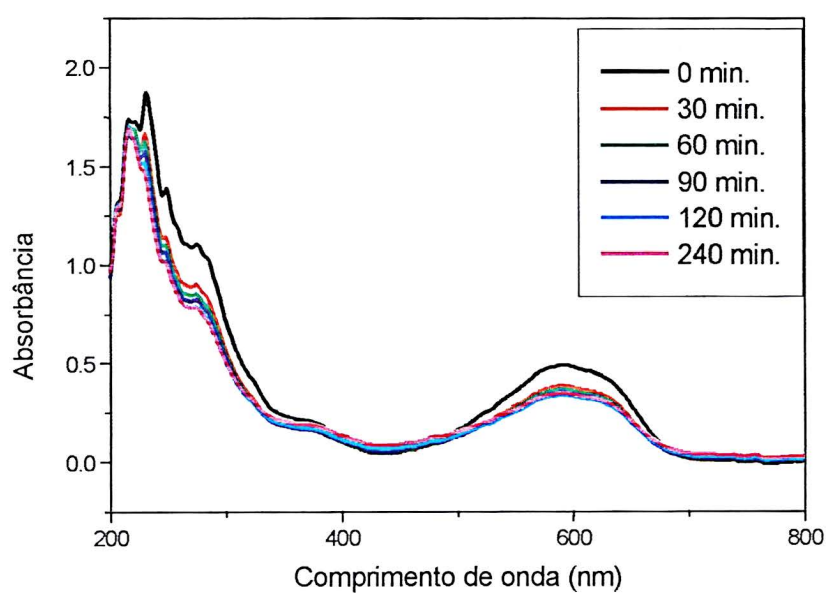
5.3.1. Estudos preliminares

O sistema Fenton processado com ferro em solução é bastante eficiente para a degradação de inúmeras substâncias orgânicas. Entretanto, a necessidade de remover o lodo gerado pela precipitação de óxidos férricos ou o rigoroso ajuste de pH, necessário para se evitar a precipitação dos mesmos, são fatores que prejudicam a sua aplicabilidade em grande escala. Para contornar estes inconvenientes, a utilização de formas imobilizadas de ferro parece uma alternativa bastante promissora.

Vários trabalhos reportam a utilização de formas imobilizadas de ferro em sílica e outros materiais poliméricos para utilização em processos Fenton, onde,

em geral, a elevada eficiência do processo é preservada^{83,84,88}. Inicialmente, a imobilização de Fe (II e III) foi testada de maneira semi-quantitativa, empregando-se materiais diversos: peneira molecular, vidro, cerâmica, materiais não tecidos, polímero, entre outros. Os resultados não foram promissores, em parte pela baixa eficiência do processo de imobilização, em parte pela baixa atividade da forma imobilizada. Em geral, estes materiais permitiram descoloração completa do corante modelo em tempos de reação superiores a 120 min (Figura 18).

FIGURA 18. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO PENEIRA MOLECULAR

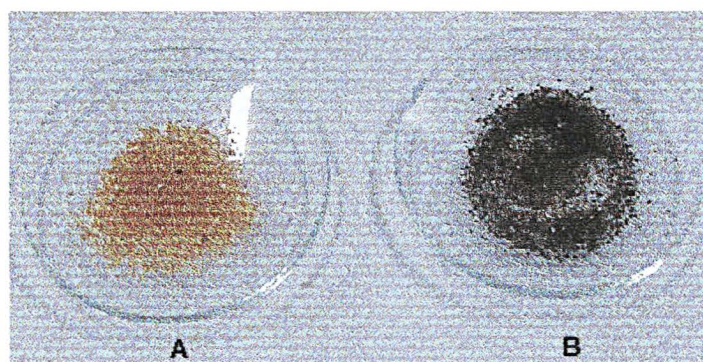


Nota: [corante]=100 mgL⁻¹, pH 3; [H₂O₂]=150 mgL⁻¹; radiação visível

5.3.2. Imobilização de ferro em resinas de troca iônica

Para determinar a quantidade de ferro (III) imobilizado nos materiais poliméricos testados, amostras do sobrenadante foram coletadas a cada 30 min, determinando-se o teor de ferro residual. Embora o teste tenha sido estendido até 3 h, os resultados indicaram estabilização do processo a partir de 30 min. Para a resina comercial o processo de absorção permitiu uma imobilização de 59 mg de $\text{Fe}^{3+}\text{g}^{-1}$, enquanto que para a resina sintetizada a absorção chegou a 95 mg de $\text{Fe}^{3+}\text{g}^{-1}$. As mudanças provocadas pelo processo de imobilização podem ser observadas na Figura 19.

FIGURA 19. RESINA COMERCIAL (A) ANTES E (B) DEPOIS DA IMOBILIZAÇÃO DE Fe^{3+}



5.3.3. Otimização do sistema

Uma vez que a atividade destas formas suportadas de ferro manifestaram-se fracamente nos processos Fenton (ver Figura 21), os principais estudos de degradação envolveram processos foto-Fenton, aplicados na presença de radiação visível.

A otimização do sistema foi realizada utilizando a resina catiônica

comercial, através do planejamento fatorial apresentado na Tabela 4.

TABELA 4. PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA A OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FOTO-FENTON (VIS).

Variáveis	Nível (-)			Nível (+)	
pH	4			6	
massa Fe	10 mg			20 mg	
H ₂ O ₂	100 mgL ⁻¹			200 mgL ⁻¹	
Experimento	Variáveis			% Descoloração	
	pH	massa Fe	H ₂ O ₂	Fe ⁺²	Fe ⁺³
1	-	-	-	68,60	70,43
2	+	-	-	58,66	51,27
3	-	+	-	70,00	75,28
4	+	+	-	44,57	52,65
5	-	-	+	79,40	94,22
6	+	-	+	67,66	75,75
7	-	+	+	83,37	95,00
8	+	+	+	66,74	78,75

Nota: Azul QR-19: 100 mgL⁻¹, volume: 300 mL; tempo de reação: 60 min.

Efeitos principais: (Fe²⁺) pH:-15,93; massa Fe²⁺: 2,41; H₂O₂: 13,83

(Fe³⁺) pH:-19,12; massa Fe³⁺: 2,50; H₂O₂: 23,52

Avaliando os efeitos principais, observa-se que a massa de ferro (suportado) não assume um valor expressivo nos ensaios envolvendo Fe²⁺ e Fe³⁺, pois o valor de 2 pontos percentuais está muito próximo do erro experimental. Sendo assim, decidiu-se trabalhar com a menor massa de ferro, a fim de minimizar o gasto do reagente. O efeito do pH e da concentração de H₂O₂ são evidentes, indicando que a maior eficiência de descoloração é atingida em baixos

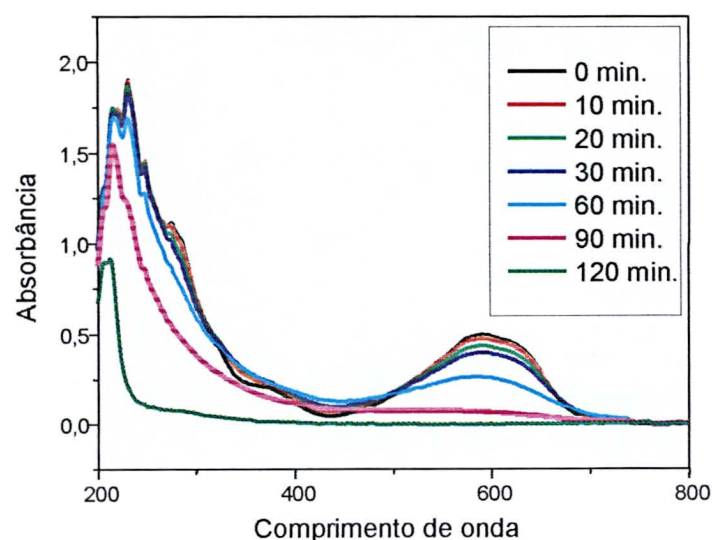
valores de pH e elevadas concentrações de oxidante (ensaios 5 e 7). É importante salientar que nestes ensaios não foi observada precipitação de óxido férrico, nem mesmo em pH 6.

5.3.4. Estudos da degradação de corante modelo

5.3.4.1. Estudos utilizando resina comercial

Utilizando-se o sistema suportado em resina comercial, verifica-se que o processo leva a descoloração completa da amostra, ou seja, redução significativa da banda em 592 nm e significativa degradação das estruturas aromáticas (250-300 nm), em tempos de reação da ordem de 120 min (Figura 20).

FIGURA 20. ACOMPANHAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA CATIÔNICA COMERCIAL

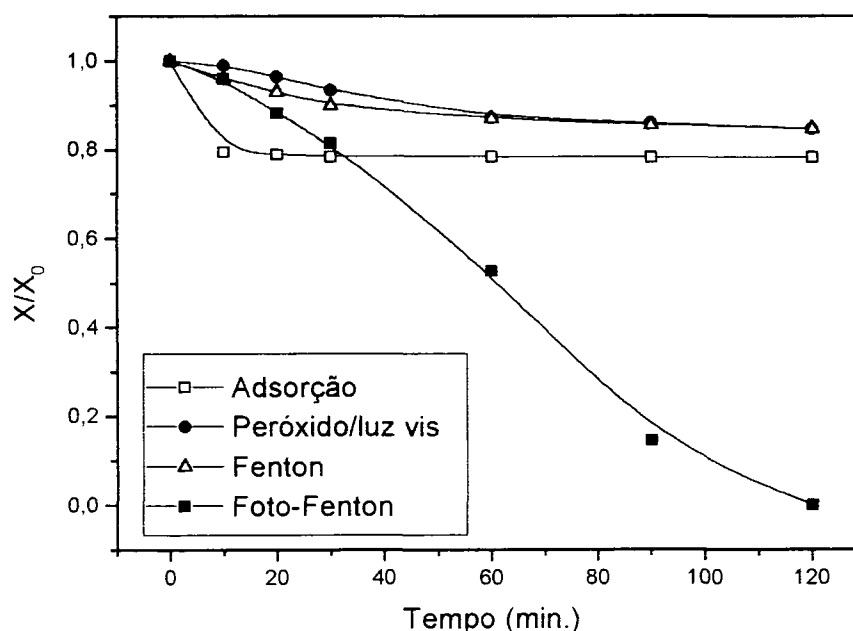


Nota: [corante]= 100 mgL⁻¹, pH 4; [H₂O₂]= 200 mgL⁻¹; 10 mg de resina

Na ausência do ferro imobilizado observa-se uma descoloração desprezível, (Figura 21) o que garante a atividade da forma imobilizada proposta.

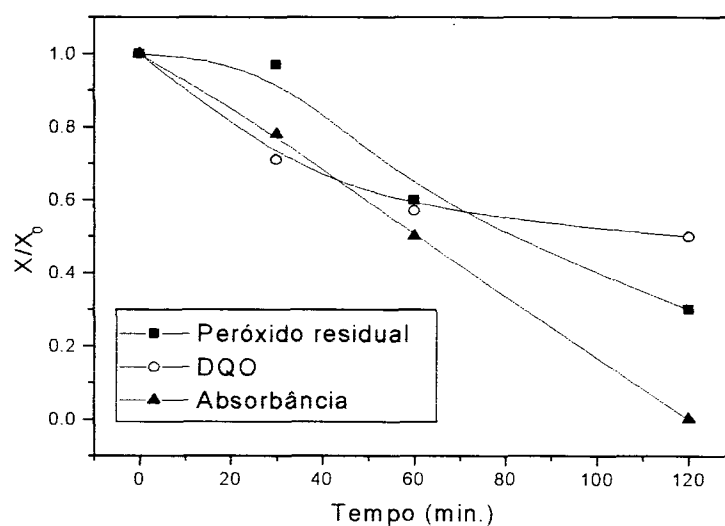
O processo de adsorção do corante na resina não foi significativo (aproximadamente 20 % em 120 minutos), assim como a degradação por efeito da radiação e do oxidante (Figura 21).

FIGURA 21. COMPARAÇÃO DOS SISTEMAS FENTON; FOTO-FENTON; H_2O_2 /VIS E ADSORÇÃO DO CORANTE À RESINA CATIÔNICA COMERCIAL



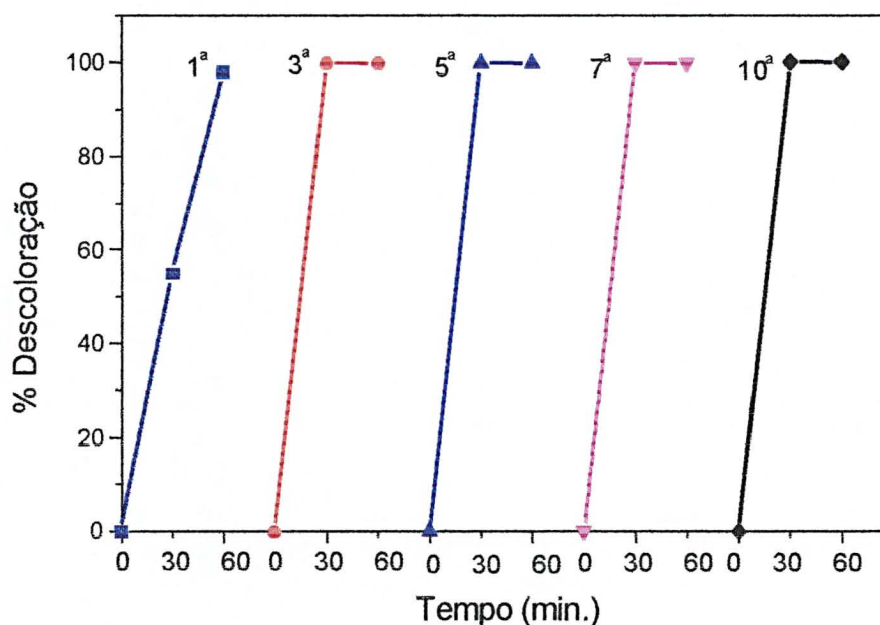
O monitoramento da DQO e do peróxido de hidrogênio residual é apresentado na Figura 22, onde observa-se que a redução da DQO e a decomposição do peróxido de hidrogênio são de aproximadamente 50 e 70% respectivamente, no tempo máximo praticado (120 min.).

FIGURA 22. ACOMPANHAMENTO DA DESCOLORAÇÃO; PERÓXIDO RESIDUAL E DQO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA CATIÔNICA COMERCIAL



Tendo em vista a elevada eficiência do sistema Foto-Fenton utilizando a resina comercial, fez-se um estudo de degradação com adições sucessivas do corante modelo, a fim de verificar a capacidade do material. De acordo com os resultados apresentados na Figura 23, a eficiência do processo permanece constante, mesmo após de dez adições sucessivas do substrato padrão submetido à degradação.

FIGURA 23. TESTE DE CAPACIDADE DE REUTILIZAÇÃO DA RESINA COMERCIAL



5.3.4.2. Estudos utilizando resina sintetizada (LABPOL)- UFPR

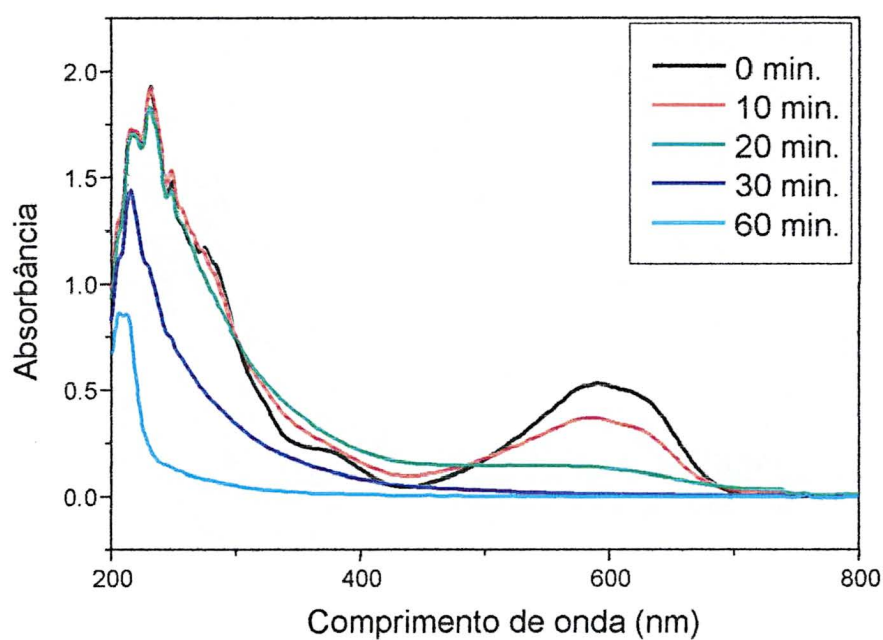
Utilizando-se o sistema suportado na resina sintetizada, obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 24.

Utilizando-se espectroscopia UV-Vis no monitoramento do processo é possível verificar que a completa descoloração é conseguida em 30 minutos de tratamento, o que pode ser visualizado com o suprimento da banda em 592 nm (Figura 24).

A cinética foi prolongada até 60 minutos, para podermos acompanhar também a redução da banda dos benzenóides (200 nm)⁹⁹, a qual sofre redução praticamente completa, em relação ao tempo inicial.

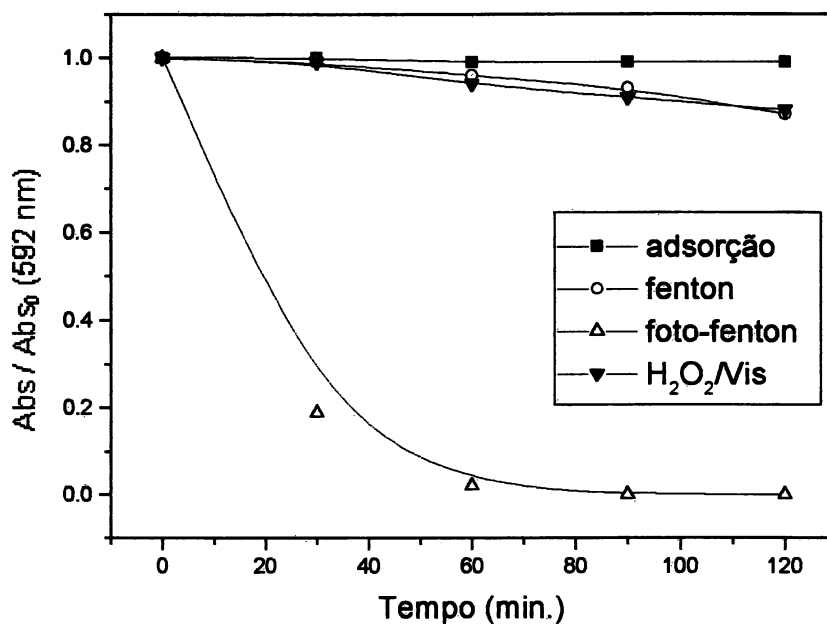
A Figura 25 mostra que não ocorre adsorção do corante na resina, assim como degradação significativa por processos Fenton ou fotólise na presença de peróxido de hidrogênio, o que garante a atividade do material.

FIGURA 24. ACOMPANHAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA DE POLIESTIRENO SULFONADO LINEAR PREPARADA NO LABPOL-UFPR



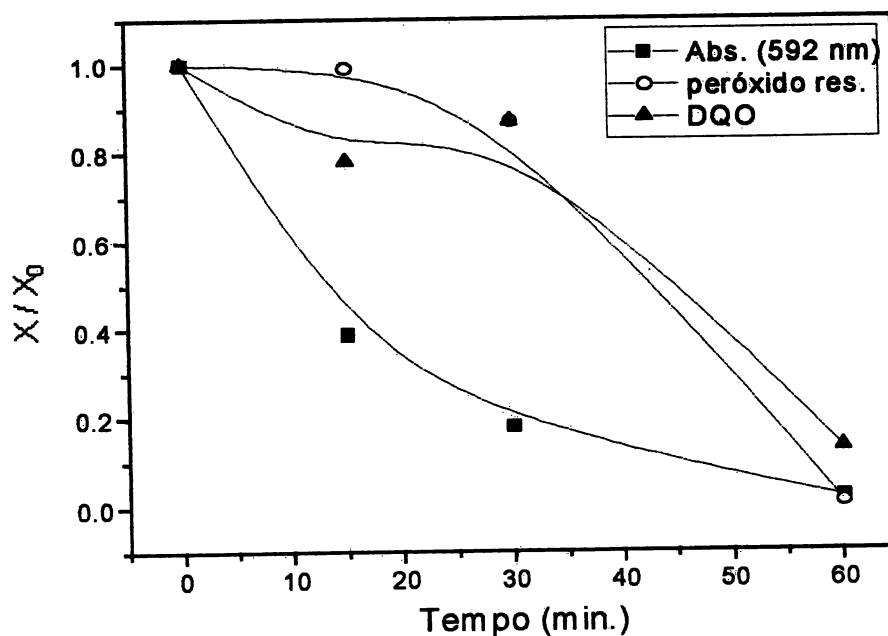
Nota: [corante]= 100 mgL⁻¹, pH 4; [H₂O₂]= 200 mgL⁻¹; 10 mg de resina

FIGURA 25. COMPARAÇÃO DOS SISTEMAS FENTON; FOTO-FENTON; H_2O_2 /VIS E ADSORÇÃO DO CORANTE À RESINA CATIÔNICA COMERCIAL



O monitoramento da DQO e do peróxido de hidrogênio residual é apresentado na Figura 26, onde se observa que a redução da DQO e a decomposição do peróxido de hidrogênio são superiores a 80% no tempo máximo praticado (60 minutos).

FIGURA 26. ACOMPANHAMENTO DA DESCOLORAÇÃO; PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL E DQO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA SINTETIZADA

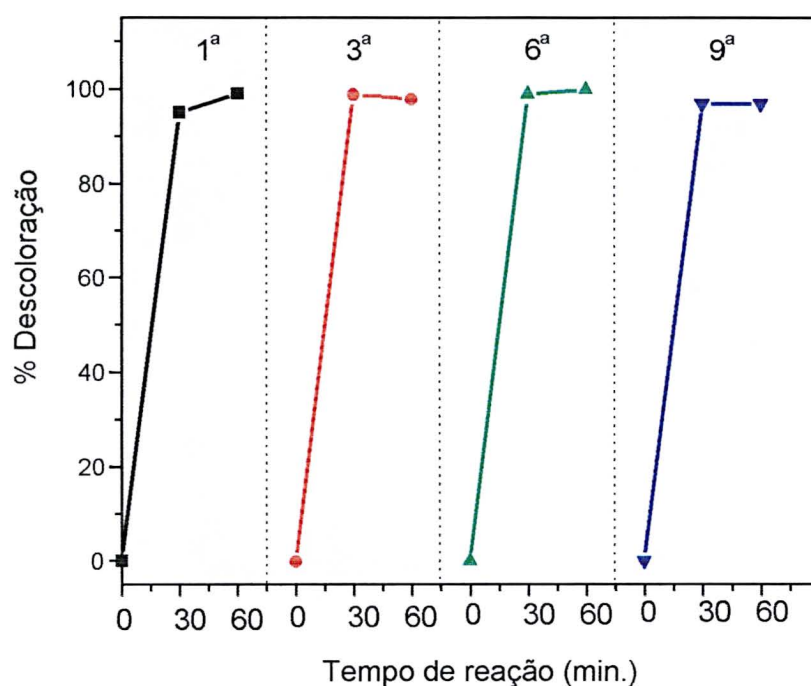


A resina sintetizada apresentou uma maior eficiência do que a resina comercial, devido ao fato de que a resina sintetizada é linear, ou seja, os grupos sulfônicos estão mais acessíveis facilitando uma melhor troca do H^+ pelo Fe^{3+} , o que facilita a reação de foto-Fenton. Já a resina comercial utilizada é macrorreticular, onde grande parte dos grupos sulfônicos estão no interior do poro, dificultando a troca pelo ferro e consequentemente a reação de foto-Fenton.

Uma vez verificada essa elevada eficiência fez-se também uma cinética de degradação com adições sucessivas do corante, a fim de verificar a capacidade do material sintetizado.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 27, a eficiência do permanece inalterada, mesmo após de nove adições sucessivas do corante submetido à degradação.

FIGURA 27. TESTE DE CAPACIDADE DE REUTILIZAÇÃO DA RESINA SINTETIZADA



É importante salientar que todos os ensaios de degradação foram acompanhados com determinações do teor de ferro (II e III) em solução.

Em todos os casos, concentrações de ferro total inferiores a 1 mgL^{-1} foram detectadas, valor o que está dentro do valor máximo permitido pela legislação para o descarte de resíduos em corpos de água.

Saliente-se também o fato do sistema foto-Fenton operado com ferro imobilizado apresentar uma eficiência equivalente àquela apresentada pelo sistema convencional, que opera em solução.

Trata-se de um resultado relevante, que permite prever excelente potencialidade de aplicação para o sistema proposto.

Após todos os estudos serem realizados com o substrato padrão, um estudo com mistura de corantes foi realizado.

5.3.5. Estudos de degradação utilizando mistura de corantes

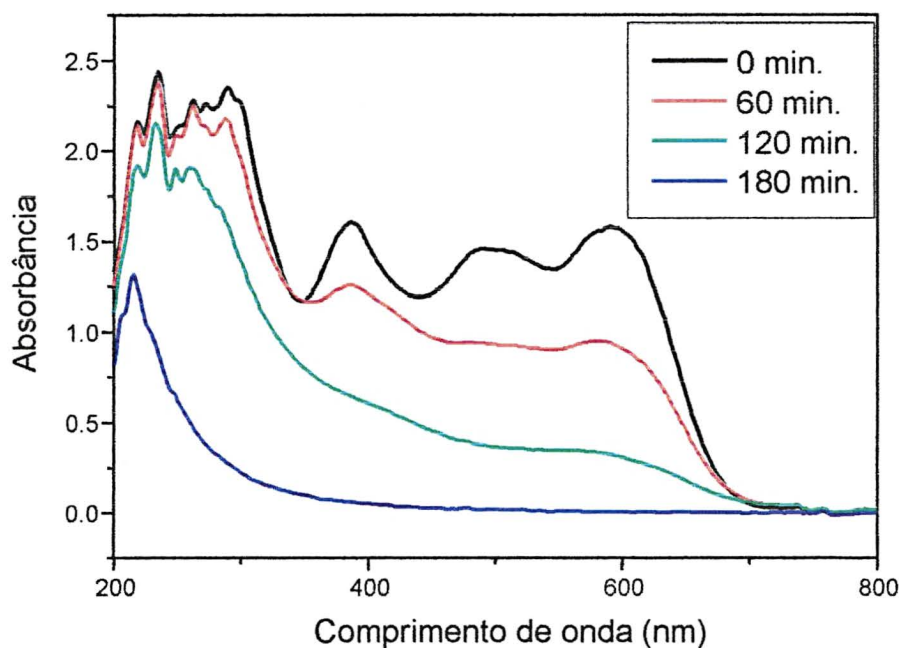
Interessados em verificar o potencial do processo em estudo em uma matriz que se aproximasse mais da realidade dos efluentes têxteis, um estudo de degradação envolvendo uma mistura de corantes foi realizado, utilizando as condições anteriormente otimizadas.

5.3.5.1. Processo foto Fenton utilizando resina comercial

Quatro corantes foram utilizados para o estudo cinético do processo Foto-Fenton (Azul Reativo 19, Amarelo Brilhante 3G-P, Laranja Reativo 16 e Preto Reativo 5).

Os resultados apresentados na Figura 28, indicam que o sistema Foto-Fenton utilizando resina comercial é eficiente para a descoloração da mistura de corantes, o que implica em uma completa redução das bandas compreendidas entre 350 e 600 nm, bandas características dos quatro corantes presentes na mistura. Já na região das estruturas aromáticas (250-300 nm), houve redução de apenas 40%, indicando pouco indício de mineralização dos compostos orgânicos.

FIGURA 28. ACOMPANHAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DA MISTURA DE CORANTES PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA COMERCIAL

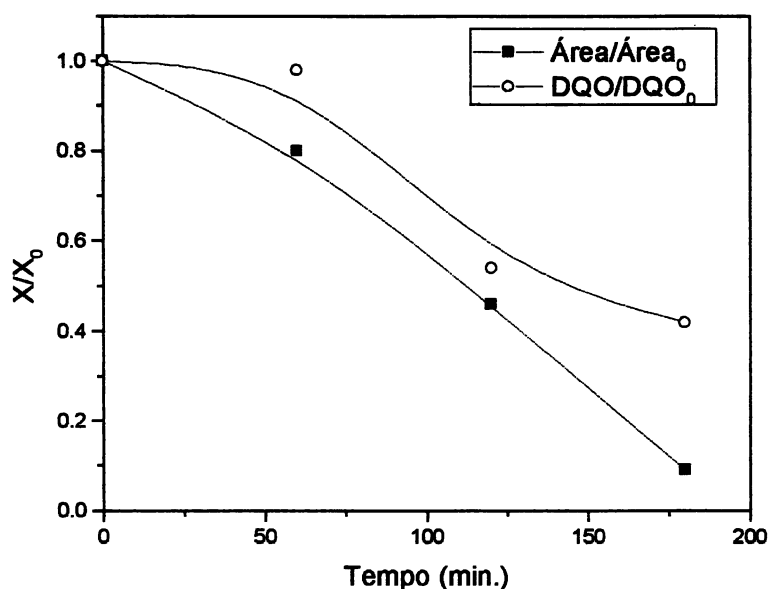


Nota: [corante]= 200 mgL⁻¹, pH 4; [H₂O₂]= 200 mgL⁻¹; 10 mg de resina

Observando a Figura 29, podemos verificar uma redução da área espectral compreendida entre 200 e 700 nm de aproximadamente 90% e uma redução da DQO de 60 %. Ao final do processo determinou-se também a concentração de ferro que ficou em solução, a qual foi inferior a 5 mg.L⁻¹.

Com o valor de redução de DQO e da concentração de ferro presente na solução, observou-se que parte do sinal compreendido entre 250-300 nm da Figura 28, persistente mesmo depois de 180 minutos de tratamento, é devido à presença de compostos orgânicos que se manifestaram resistentes ao tratamento fotoquímico, mas também é sinal característico de ferro III.

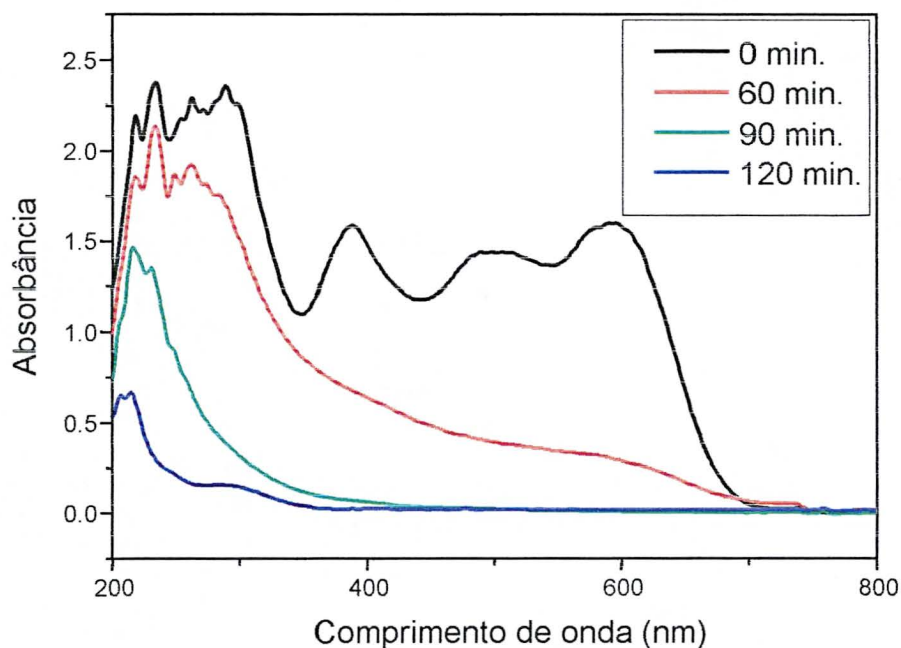
FIGURA 29. ACOMPANHAMENTO DA REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL E DQO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA COMERCIAL



5.3.5.2. Processo foto Fenton utilizando resina sintetizada

O mesmo estudo foi realizado utilizando a resina sintetizada e como já era esperado, houve uma melhora na eficiência do processo, como pode ser comprovado na Figura 30, onde uma completa descoloração foi conseguida em 120 minutos de tratamento. A banda característica das estruturas aromáticas (250–300 nm) também reduziu significativamente, indicando um maior indício de mineralização dos compostos orgânicos, comparado com o caso anterior.

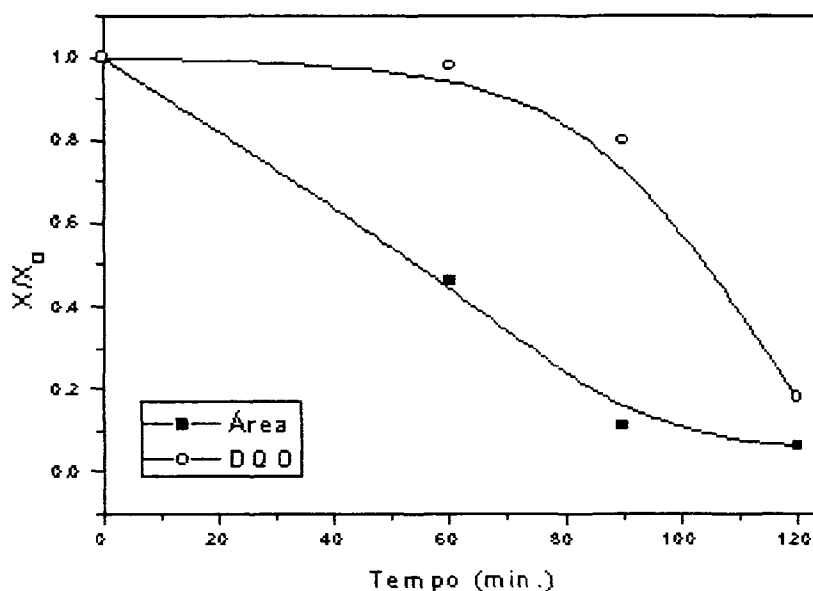
FIGURA 30. ACOMPANHAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DA MISTURA DE CORANTES PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA SINTETIZADA



Nota: [corante]= 200 mgL⁻¹, pH 4; [H₂O₂]= 200 mgL⁻¹; 10 mg de resina

A redução da área espectral foi de aproximadamente 90%, mesma redução apresentada com a resina comercial, porém com tempo de tratamento inferior. A redução da DQO foi de 80%, comprovando mais uma vez a significativa melhora do sistema utilizando a resina sintetizada (Figura 31).

FIGURA 31. ACOMPANHAMENTO DA REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL E DQO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA SINTETIZADA



O processo de adsorção da mistura de corantes à resina foi investigado em ambos os casos e descoloração desprezível foi visualizada mesmo depois de um longo tempo de contato: mistura/resina (4 horas).

5.3.6. Estudos de degradação utilizando efluente têxtil

A caracterização dos despejos têxteis é um fator de difícil descrição absoluta, uma vez que a grande característica acerca deste tipo de efluente é sua descontinuidade e diversidade^{14,45,101}.

Os despejos gerados no processo têxtil têm composição variada dependente da etapa de operação.

A Tabela 5 sintetiza os principais constituintes dos despejos têxteis em relação a cada etapa de geração.

TABELA 5. DESPEJOS GERADOS NO PROCESSO PRODUTIVO⁶

Etapa	Constituintes dos Despejos
Engomagem	Amido e gomas sintéticas à base de poliacrilatos
Pré-alveamento	Umectantes, sais, soda cáustica, sequestrantes e peróxidos
Alveamento	Umectantes, sais, soda cáustica, sequestrantes, peróxido e/ou cloro e neutralizadores
Tingimento	Corantes, sequestrantes, sais, soda cáustica e/ou barrilha
Estamparia	Corantes, soda cáustica e gomas
Lavagem	Detergentes
Amaciamento	Amaciantes e deslizantes

Dos elementos que contribuem para as altas cargas poluidoras nos despejos, destacam-se os corantes, com uma diversidade de especificações que se destinam a resultados específicos.

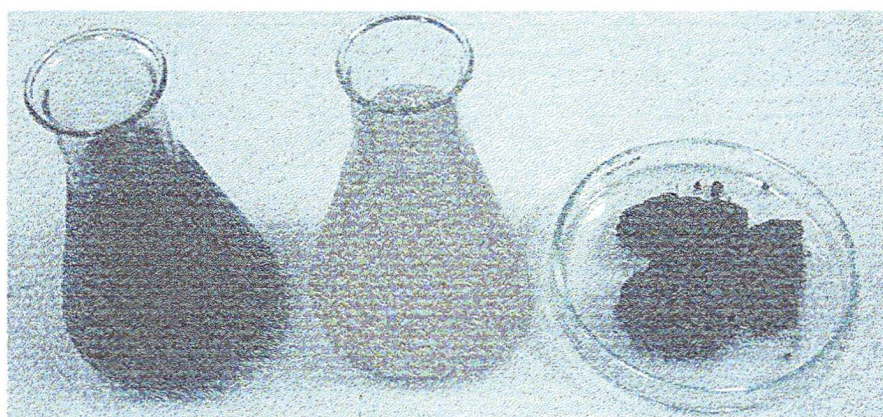
Os efluentes gerados pelas unidades industriais normalmente são tratados por processos físico-químicos e biológicos convencionais (coagulação química e lodos ativados), os quais apresentam bons resultados na redução carbonácea, mas têm como inconveniente a alta produção de lodo e a necessidade de disponibilização de grandes áreas para implantação do processo de tratamento e de aterros sanitários industriais para disposição do lodo (Figura 32)¹⁰².

Um estudo feito por uma das empresas de grande porte visitadas, mostra o lodo produzido em torno de 400 t/mês.

Como o lodo é um material não inerte (Classe 1) segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR-14.004, o seu depósito não pode ocorrer em qualquer local. As prefeituras são as responsáveis pela coleta desse material, cabendo às indústrias o pagamento de taxas extras pelo serviço de coleta e disposição.

Os depósitos de lixo para onde o material é levado não apresentam grande área disponível ou solo impermeabilizado para receber este material. Dessa forma, as indústrias tentam achar alternativas, além da redução do volume de lodo na própria estação de tratamento, para esse descarte constante.

FIGURA 32. (A) EFLUENTE BRUTO, (B) EFLUENTE APÓS PASSAR PELO PROCESSO FÍSICO-QUÍMICO, (C) LODO GERADO APÓS TRATAMENTO FÍSICO QUÍMICO



(A)

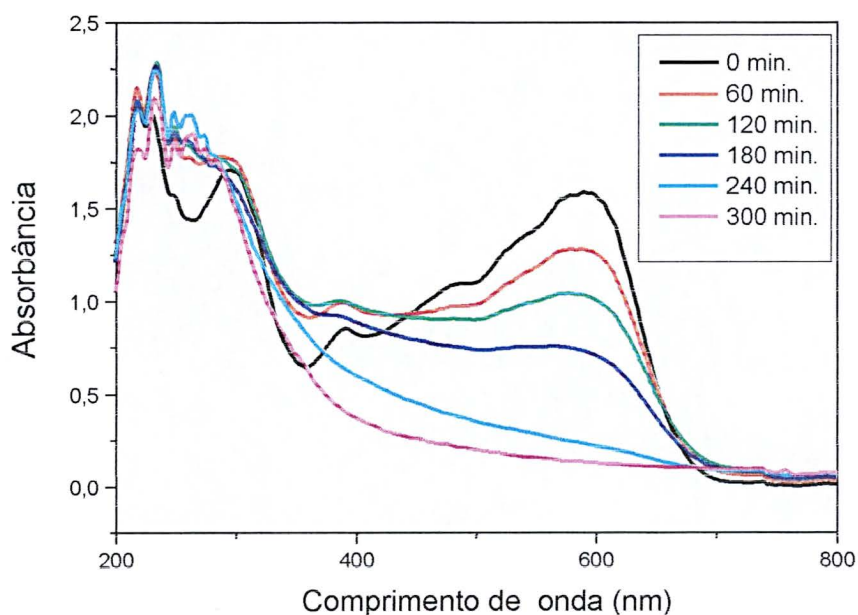
(B)

(C)

O estudo do efluente foi realizado pelo sistema Foto-Fenton utilizando a resina sintetizada, uma vez que estudos anteriores mostraram sua maior eficiência no processo de degradação.

Através da Figura 33, pode-se verificar que a completa descoloração do efluente é conseguida somente após 5 horas de tratamento, porém as espécies aromáticas não sofreram redução, mesmo após este longo período. Isto se deve ao fato dos efluentes têxteis apresentarem uma carga orgânica muito elevada ($DQO \approx 3.000$), fator que limita bastante a eficiência dos sistemas fundamentados na atuação de radical hidroxila.

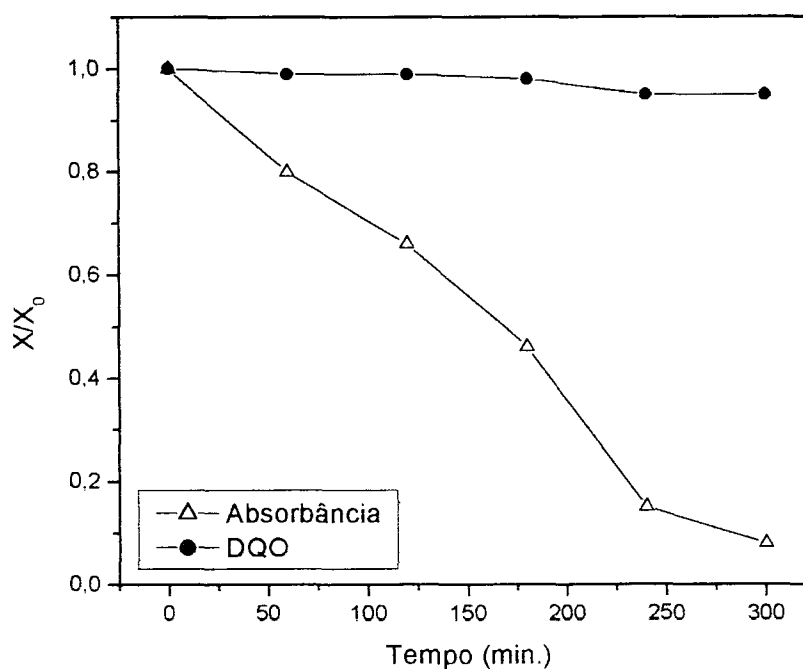
FIGURA 33. ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO EFLUENTE BRUTO PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL E RESINA SINTETIZADA



Nota: efluente pH 4; $[H_2O_2] = 200 \text{ mgL}^{-1}$ (com adições sucessivas); 10 mg de resina.

A partir dos resultados apresentados na Figura 34 é possível comprovar a elevada eficiência de descoloração do sistema em estudo, uma vez que se observa redução praticamente completa da banda espectral existente entre 500 e 600 nm. A capacidade de mineralização mostra-se bastante reduzida, com remoção de DQO da ordem de 10%, o que já era esperado devido a intensa banda de absorção entre 250 e 300 nm (Figura 33) que permaneceu inalterada mesmo após os 300 minutos de tratamento.

FIGURA 34. ACOMPANHAMENTO DA DESCOLORAÇÃO E DQO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL PELO SISTEMA FOTO-FENTON COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL UTILIZANDO RESINA SINTETIZADA



Nos estudos realizados com mistura de corantes e efluente têxtil a determinação espectrofotométrica de peróxido residual foi inviabilizada, em função da forte interferência espectral originada pelas bandas características da mistura de corantes. Devido a essa interferência, o peróxido residual foi determinado somente no final do tratamento, sendo que, em todos os casos, mais de 90% do peróxido havia sido consumido. Em função deste rápido consumo de peróxido, sistemas de adição sucessiva (60 em 60 minutos) foram ensaiados, porém com resultados pouco expressivos.

Em função destes antecedentes, é possível observar que o processo avançado proposto, embora de elevada eficiência na degradação de corantes reativos, não permite uma adequada remediação de efluentes têxteis, principalmente por conta da elevada carga orgânica. A este respeito é importante salientar que a indústria têxtil costuma adotar um esquema de equalização de resíduos, objetivando a produção de uma única linha para tratamento. Esta operação inviabiliza o tratamento avançado, uma vez que os resíduos da etapa de engomagem carregam uma elevada concentração de amido, o qual contribui significativamente em termos de carga orgânica. Desta forma, supomos que a segregação dos resíduos de tingimento seria uma alternativa interessante, uma vez que permitiria uma adequada degradação da elevada carga de corantes, evitando-se a contaminação do lodo.

5.3.7. AVALIAÇÃO DE CUSTO

A avaliação dos custos envolvidos nos processos de tratamento de poluentes é um aspecto que tem sido pouco discutido, comparado com o grande número de publicações geradas nesta área.

Quando avaliamos a eficiência de um processo, é importante saber o custo envolvido no tratamento. Para isso, pode ser usado o conceito de *Energia Elétrica por Ordem (EE/O)*, definida como a energia elétrica em Kilowatt hora (kWh) requerida para degradar 1m³ de água contaminada⁷⁷.

Pode ser calculado de acordo com a Equação 13:

$$EE/O = P \times t \times 1000/V \times \log C_i/C_f \quad (13)$$

Onde:

P= potência da lâmpada (kW)

V= volume tratado (L)

t= tempo do tratamento (h)

C_i = concentração inicial do poluente

C_f = concentração final do poluente

Calculando-se o parâmetro da forma anteriormente descrita, obtém-se os valores 207 kWhm⁻³ e 520 kWhm⁻³, para amostras de corante modelo e mistura de corantes, respectivamente. Relacionando este valor com o preço médio do kWh em escala industrial (R\$ 0,13), obtém-se finalmente o preço do tratamento de um metro cúbico de resíduo, que corresponde a R\$ 27, para o corante, e R\$ 67, para a mistura de corantes. Trata-se de valores que não excedem significativamente os valores disponíveis para substratos resistentes, o que atesta a potencialidade do processo em estudo.

6. CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos no presente trabalho, é possível concluir que:

O sistema Fenton apresenta uma elevada eficiência na degradação do corante modelo, o que permite a sua completa descoloração em tempos inferiores a 20 minutos. Entretanto, avançados estágios de degradação somente são possíveis para tempos significativamente maiores.

O sistema foto-Fenton apresenta eficiência significativamente maior do que o sistema Fenton, mesmo quando assistido por radiação visível. Nestas condições, a remoção praticamente completa da DQO pode ser obtida em tempos de reação inferiores a 30 minutos.

Embora contraditório com os antecedentes da literatura especializada, a presença de oxigênio não provoca nenhuma mudança significativa no perfil de degradação do corante.

O sistema foto-Fenton aplicado na presença de ferro imobilizado mostra-se uma alternativa promissora para o tratamento de resíduos têxteis, uma vez que não apresenta limitações no valor de pH impostas pelo uso de ferro solúvel.

O sistema proposto apresentou boa eficiência na degradação da mistura de corantes, com completa descoloração e redução de DQO de 80% em 120 minutos de tratamento.

Para o tratamento de efluentes têxteis, o processo apresentou maior resistência na descoloração, onde a mesma foi conseguida somente apenas 300 minutos de tratamento e não apresentou resultados significativos na mineralização das estruturas aromáticas, pois houve redução de apenas 10% da DQO.

As resinas utilizadas para a imobilização do fero apresentam elevada capacidade de reutilização, sem perda significativa da sua eficiência de degradação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <http://www.cefetsp.br/edu/sinergia/4p35c.html>. Data de acesso: 13/02/2004.
2. COELHO, C. C. S. R., A questão ambiental dentro das indústrias de Santa Catarina: Uma abordagem para o segmento industrial têxtil. Florianópolis, 1996. p. 15-35, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção)- Universidade Federal de Santa Catarina.
3. SOTTORIVA, P.R.S., Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados. Curitiba, 2002. p. 3-11, Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal do Paraná.
4. TOLEDO, R. A. S., Visão do mercado têxtil. **Química têxtil**, n. 72, p. 8-10, 2003.
5. CONCHON, J.A. Tratamento de efluentes na indústria têxtil. **Base Têxtil**, n.123, p.1-5, 1999.
6. MARTINS, G. B. H., Práticas limpas aplicadas às indústrias têxteis de Santa Catarina. Florianópolis, 1997. p. 22-29, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção)- Universidade Federal de Santa Catarina.
7. ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje.**, p.61-64, 2001.

-
8. BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e Degradação de Poluentes Orgânicos em Soluções Aquosas através do Processo Fotoeletroquímico. **Química Nova**, v.25, n.3, p. 477-482, 2002.
9. KANG, S-F.; LIAO, C-H.; PO, S-T. Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology. **Chemosphere**, v.41, p.1287-1294, 2002.
10. KANG, S-F.; LIAO, C-H.; HUNG, H. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. **Journal Hazardous Materials**, v.65, p.317-333,1999.
11. KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A., TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanist investigation. A review. **Applied catalysis B: Enviromental**, v. 49, p. 1-14, 2004.
12. GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v.23, n.1, p.71-78, 2000.
13. WEBER, E.J.; STICKNEY,V.C. Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-vinyl sulfone. **Water Research**, v.27, p.63-67, 1993.
14. KIM, S.; PARK, C.; KIM, T-H.; LEE, J.; KIM, S-W., COD reduction and decolorization of textile effluent using a combined process. **Journal of Bioscience and Bioengeneering**, v. 95, n. 1, p. 102-105, 2003.

-
15. MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M., Decolorization of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. **Dyes and Pigments**, v. 63, p. 315-321, 2004.
16. LIMA, L. Degradação de corantes reativos via processo fotoeletroquímico aplicado na presença de eletrodo de titânio modificado: estudo da potencialidade na remediação de efluentes têxteis. Curitiba, 2002. p. 4-10, Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal do Paraná.
17. LOURENÇO, N. D.; NOVAIS, J. M.; PINHEIRO, H. M., Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. **Journal of Biotechnology**, v. 89 p. 163-174, 2001.
18. BANDARA, J.; MIELCZARSKI, J.A.; KIWI, J. Molecular mechanism of surface recognition. Azo dyes degradation of Fe, Ti, and Al oxides through metal sulfonate complexes. **Langmuir**, v.15, p.7670-7679, 1999.
19. EL-DEIN, A. M.; LIBRA, J. A.; WIESMANN, U., Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye reactive black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation. **Chemosphere**, v. 52, p. 1069-1077, 2003.
20. NAM, S.; RENGANATHAN, V.; TRATNYEK, P.G. Substituent effects on azo dye oxidation by the Fe^{III} -EDTA- H_2O_2 system. **Chemosphere**, v.45, p.59-65, 2001.

-
21. KANG, S-F.; LIAO, C-H.; CHEN, M-C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the fenton process. **Chemosphere**, v.46, p.923-928, 2002.
22. CORREIA, V.M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S.J. Characterisation of textile wastewaters – A review. **Environmental Technology**, v.15, p.917-929, 1994.
23. CONCHON, J.A. Indústria têxtil e o meio ambiente. **Calquim**, p.13-16, 1995.
24. <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html>. Data de acesso: 21/01/2004.
25. KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v.25, n.1, p.78-82, 2002.
26. LEE, Y. H.; PAVLOSTATHES, S. G., Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions. **Water Research**, v. 38, p. 1838-1852, 2004.
27. GOTTLIEB, A.; SHAW, C.; SMITH, A.; WHEATLEY, A.; FORSYTHE, S., The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolorization. **Journal Of Biotechnology**, v. 101, p. 49-56, 2003.
28. PINHEIRO, H. M.; TOURAND, E.; THOMAS, O., Aromatic amines from azo dye reduction: Status review with emphasis on direct UV spectrometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, p. 121-139, 2004.

-
29. SILVA FILHO, M.N. Produtos químicos utilizados na indústria têxtil e a questão ecológica. **Química Têxtil**, v.2, p.11-16, 1994.
30. BROWN, M.A.; DE VITO, S.C. Predicting azo dye toxicity. **Critical. Reviews in Environmental Science and Technology**, v.23, p.249-324, 1993.
31. BITTON, G. Wastewater microbiology. **Ecology Applied Microbiology**, v.8, p.147-166, 1994.
32. GULYAS, H. Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters. **Water Science Technology**, v.36, n.2-3, p.9-16, 1997.
33. ROBINSON, T.; MC-MULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v.77, p.247-255, 2001.
34. NIGAM, P.; BANAT, I.M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial Process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. **Process Biochemistry**, v.31, n.5, p.435-442, 1996.
35. SLOKAR, Y. M.; LEMARECHAL, A. M., Methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 37, n. 4, p. 335-356, 1998.
36. BAUER, B., Applicability of solar irradiation for photochemical wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 29, n. 6, p. 1225-1233, 1994.

-
37. GEORGIU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOUHOPOULOS, K., Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pygments**, v. 52, p. 69-78, 2002.
38. BAGANE, M.; GEUZA, S., Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. **Annales de Chimie-Science des Materiaux**, v. 25, p. 615-626, 2000.
39. <http://www.tratamentodeagua.com/artigos/generalidadeslodosativados.htm>.
Data de acesso: 24/02/2004.
40. MEDRI, W., Modelagem e otimização de sistemas de lagoas de estabilização para tratamento de dejetos suínos. Florianópolis, 1997. (Tese de Doutorado em Engenharia de Produção) Universidade Federal de Santa Catarina.
41. CHIANG, L-C.; CHANG, J-E.; WEN, T-C. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. **Water Research**, v.29, n.2, p.671-678, 1995.
42. MERIÇ, S.; KAPTAN, D.; ÖLMEZ, T. Color and COD removal from wastewater containing reactive black 5 using fenton's oxidation process. **Chemosphere**, v.54, p.435-441, 2004.

-
43. TANG, W.Z.; CHEN, R.Z. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H_2O_2 /iron powder systems. **Chemosphere**, v.32, n.5, p.947-958, 1996.
44. KUNZ, A. Remediação de efluente têxtil: combinação entre processo químico e biológico. Campinas, 1999. p.1-15. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Estadual de Campinas.
45. PERALTA-ZAMORA, P.; PEREIRA, C. M.; TIBURTIUS, E. R. L.; MORAES, S. G.; ROSA, M. A. MINUSSI, R. C.; DURÁN, N., Decolorization of reactive dyes by immobilized lacasse. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 42, p. 131-144, 2003.
46. BALANOSKY, E.; HERRERA, F.; LOPEZ, A.; KIWI, J. Oxidative degradation of textile wastewater. Modeling reactor performance. **Water Research**, v.34, n.2, p.582-596, 2000.
47. ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I.A. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. **Dyes and Pigments**, v.43, p.95-108, 1999.
48. BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P., The photo-Fenton reaction and the TiO_2 / UV process for wastewater treatment-novel developments. **Catalysis Today**, v. 53, p. 131-144, 1999.

-
49. ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W., Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: Comparison of O₃, H₂O₂ / UV-C and TiO₂ / UV-A processes. **Water Research**, v. 36 p. 1143-1154, 2002.
50. ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v.21, n.3, p.319-325, 1998.
51. PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Fenton and photo-fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, v.36, p.2703-2710, 2002.
52. NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v.21, n.1, p.69-72, 1998.
53. BARRETO-RODRIGUES, M. Degradação de espécies químicas de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados. Curitiba. p. 5-28, Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal do Paraná.
54. VALENZUELA, M.A.; BOSCH, P.; BECERERRILL, J.J.; QUIROZ, O.; PÁEZ, A.I. Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.148, p.177-182, 2002.
55. GONÇALVES, M.S.T.; OLIVEIRA-CAMPOS, A.M.F.; PINTO, E.M.M.S.; PLASÊNCIA, P.M.S. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. **Chemosphere**, v.39, n.5, p.781-786, 1999.

-
56. HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various type of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v.53, p.115-129, 1999.
57. BANDARA, J.; MIELCZARSKI, J.A.; LOPEZ, A.; KIWI, J. Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light. Comparison with titanium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.34, p.321-333, 2001.
58. LIZAMA, C.; FREER, J.; BAEZA, J.; MANSILLA, H.D. Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v.76, n.2-4, p.235-246, 2002.
59. SCHWARZ, J.A. Methods for preparation of catalytic materials. **Chemical Reviews**, v.95, p.477-510, 1995.
60. INCE, N.H. Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. **Water Research**, v.33, n.4, p.1080-1084, 1999.
61. VANDEVIVERE, P.C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology Biotechnology**, v.72, p.289-302, 1998.

-
62. NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal Hazardous Materials**, B98, p.33-50, 2003.
63. TURAN-ERTAS, T.; GUROL, M.D. Oxidation of diethylene glycol with ozone and modified fenton processes. **Chemosphere**, v.47, p.293-301, 2002.
64. TEEL, A.L.; WATTS, R.J. Degradation of carbon tetrachloride by modified fenton's reagent. **Journal Hazardous Materials**, B94, p.179-189, 2002.
65. PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; REYES, J.; DURÁN, N. Removal of organic pollutants by coprecipitation with metallic hydroxides and photochemical treatment. **Enviromental Technology**, v.18, p.461-466, 1997.
66. RIVAS, F.J.; BELTRÁN, F.J.; GARCIA-ARAYA, J.F.; NAVARRETE, V.; GIMENO, O. Co-oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid and atrazine by the fenton's like system Fe(III)/H₂O₂. **Journal of Hazardous Materials**, B91, p.143-157, 2002.
67. ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R. A kinetic model for the degradation of benzothiazole by Fe⁺³-photo-assisted fenton process in a completely mixed batch reactor. **Journal of Hazardous Materials**, B80, p.241-257, 2000.

-
68. XIE, Y.; CHEN, F.; HE, J.; ZHAO, J.; WONG, H., Photoassisted degradation of dyes in the presence of Fe^{3+} and H_2O_2 under visible irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 136, p. 235-240, 2000.
69. PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; FREIRE JR, M.; REYES, J.; MANSILLA, H.; DURÁN, N. Evaluation of ZnO , TiO_2 and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere**, v.36, n.9, p.2119-2133, 1998.
70. UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; DOMÈNECH, X., PERAL, J. Replacement of H_2O_2 by O_2 in fenton and photo-fenton reactions. **Chemosphere**, v.41, p.1187-1192, 2000.
71. GHALY, M.Y.; HARTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation of *p*-chlorophenol by UV/ H_2O_2 and photo-fenton process. A comparative study. **Waste Management**, v.21, p.41-47, 2001.
72. RUPPERT, G.; BAUER, R.; HEISLER, G. The photo-fenton reaction-na effective photochemical wastewater treatment process. **Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry**, v.73, p.75-78, 1993.
73. RODRÍGUEZ, M.; KIRCHNER, A.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. Influence of H_2O_2 and Fe(III) in the photodegradation of nitrobenzene. **Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.133, p.123-127, 2000.

-
74. CISNEROS, R.L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M.I. Photodegradation of on azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v.48, p. 393-399, 2002.
75. LAAT, J.; GALLARD, H.; ANCELIN, S.; LEGUBE, B. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and Fe(II) or $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$. **Chemosphere**, v.39, n.15, p.2693-2706, 1999.
76. RODRÍGUEZ, M.; ABDERRAZIK, N.B.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Iron (III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.37, n.2, p.131-137, 2002.
77. SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J.R.; CATER, S.R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v.31, n.4, p.787-798, 1997.
78. GOUVÊA, C.A. K. Remediação de efluentes derivados da indústria têxtil e papelreira utilizando fotocatalise heterogênea. Desenvolvimento, caracterização e otimização de fotocatalisadores. Curitiba, 2000, p.12-38, Tese (Doutorado em Química)- Universidade Federal do Paraná.
79. GALLARD, H.; LAAT, J. Kinetic modelling of $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. **Water Research**, v.34, n.12, p.3107-3116, 2000.

-
80. FERNANDEZ, J.; DHANANJEYAN, M.R.; KIWI, J.; SENUMA, Y.; HILBORN, J. Evidence for fenton photoassisted processes mediated by encapsulated Fe ions at biocompatible pH values. **Journal Physical Chemistry B**, v.104, p.5298-5301, 2000.
81. CHEN, G.; HOAG, G.E.; CHEDDA, P.; NADIM, F.; WOODY, B.A.; DOBBS, G.M. The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with fenton's reagent. **Journal Hazardous Materials**, B87, p.171-186, 2001.
82. DUTTA, K.; MUKHOPADHYAY, S.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHURI, B. Chemical oxidation of methylene blue using a fenton-like reaction. **Journal Hazardous Materials**, B84, p.57-71, 2001.
83. MALETZKY, P.; BAUER, R. Immobilisation of iron ions nafion and its applicability to the photo-fenton method. **Chemosphere**, v.38, n.10, p.2315-2325, 1999.
84. BOZZI, A.; YURANOVA, T.; MIELCZARSKI, E.; MIELCZARSKI, J.; BUFFAT, P.A.; LAIS, P.; KIWI, J. Superior biodegradability mediated by immobilized Fe-fabrics of waste waters compared to fenton homogeneous reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.42, n.3, p.289-303, 2003.
85. CHIRCHI, L.; GHORBEL, A. Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H₂O₂. **Applied Clay Science**, v.21, p.271-276, 2002.

-
86. KIWI, J.; DENISOV, N.; GAK, Y.; OVANESYAN, N.; BUFFAT, P.A.; SUVOROVA, E.; GOSTEV, F.; TITOV, A.; SARKISOV, O.; ALBERS, P.; NADTOCHENKO, V. Catalytic Fe^{+3} clusters and complexes in nafion active in photo-fenton processes. High-resolution electron microscopy and femtosecond studies. **Langmuir**, v.18, p.9054-9066, 2002.
87. NEAMTRE, M.; ZAHARIA, C.; CATRINESCU, C.; YEDILER, A.; MACOVEANU, M.; KETTRUP, A., Fe-exchanged γ zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 48, p. 287-294, 2004.
88. SABHI, S.; KIWI, J. Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts. **Water Research**, v.35, n.8, p.1994-2002, 2001.
89. YURANOVA, T.; ENEA, O.; MIELCZARSKI, E.; MIELCZARSKI, J; ALBERS, P.; KIWI, J., Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structure fabric. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 39-50, 2004.
90. OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; GOMES NETO, J.A.; JARDIM, W.F.; ROHWEDDER, J.J.R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton. **Química Nova**, v.24, n.2, p.188-190, 2001.
91. APHA, Standard Methods for the examination of water and wastewater. American Public health Association. 19th Edition, Washington, DC, 1995.

-
92. NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2ª edição. Editora da Unicamp. São Paulo, 2002.
93. GALLARD, H.; LAAT, J. Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenylureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III). **Chemosphere**, v.42, p.405-413, 2001.
94. MILLERO, F.J.; YAO, W.; AICHER, J. The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters. **Marine Chemistry**, v.50, p.21-39, 1995.
95. FENG, W.; NANSHENG, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. **Chemosphere**, v.41, p.1137-1147, 2000.
96. MILLERO, F.J. Solubility of Fe(III) in seawater. **Earth and Planetary Science Letters**, v.154, p.323-329, 1998.
97. MCGINNIS, B.D.; ADAMS, V.D.; MIDDLEBROOKS, E.J. Degradation of ethylene glycol in photo fenton systems. **Water Research**, v.34, n.8, p.2346-2354, 2000.
98. BRILLAS, E.; MUR, E.; SAULEDA, R.; SÀNCHEZ, L.; PERAL, J.; DOMÈNECH, X.; CASADO, J. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation,

photocatalysis, electro-fenton and photoelectro-fenton processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.16, p.31-42, 1998.

99. STERNHELL, S.; KALMAN, J.R. Organic Structures from Spectra, 1987.

100. WU, K.; XIE, Y.; ZHAO, J.; HIDAKA, H. photo-fenton degradation of a dye under visible light irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.144, p.77-84, 1999.

101. KIM, T-H.; KIM, S.; PARK, C.; SHIN, E-B., Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride. **Desalination**, v. 161, p. 49-58, 2004.

102. HASSEMER, M.E.; SENS, M.L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico químico, ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.7, n.1, 2002.